

明 細 書

白色発光化合物、その製造方法、及び白色発光素子

技術分野

- [0001] この発明は、白色発光化合物、その製造方法及び発光素子に関し、更に詳しくは、単一の化合物でありながら白色に発光し得る新規物質である白色発光化合物、そのような新規な白色発光化合物を簡単に製造することのできる製造方法及び単一の前記白色発光化合物を含有する白色発光素子に関する。

背景技術

- [0002] 有機EL素子は、従来、R、G、及びBの三原色それぞれを発光させる素子及び白色発光素子を中心に開発が進められてきた。白色発光は、複数の発光色を混色して白色発光を実現するものであった(特許文献1参照)。
- [0003] しかしながら、単一化合物で白色蛍光を発する化合物は、殆ど知られていない。
- [0004] 特許文献1: 特開昭63-19796号公報

発明の開示

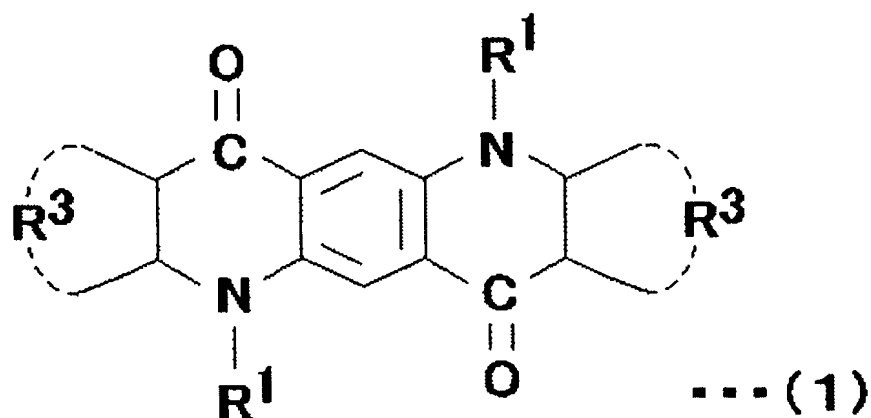
発明が解決しようとする課題

- [0005] この発明の目的は、白色に発光可能な、例えば有機EL素子に利用可能な、単一化合物である白色発光化合物、その製造方法及びその白色発光化合物を利用した白色発光素子を提供することにある。この発明の他の目的は、有機EL素子等を初めとする各種の白色発光体に利用可能な白色発光可能な有機化合物を提供することにある。この目的を達成するために鋭意研究した結果、高輝度、高純度の白色発光が可能な単一蛍光化合物の合成に成功し、高寿命EL素子を発明するに至った。

課題を解決するための手段

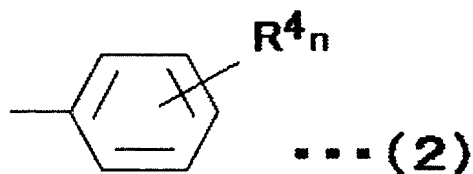
- [0006] 前記課題を解決するためのこの発明の第一の手段は、下記式(1)で示される白色発光化合物である。

[0007] [化1]



[0008] (ただし、式(1)における R^1 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、以下の式(2)で示されるアリール基または以下の式(3)で示されるアルアルキル基を表す。前記二つの R^1 は、ともに水素原子であることはない。また、式(1)における R^3 は、以下の式(4)～(8)で示される置換基から選ばれる一つの基を表し、二個の R^3 は、互いに同一でも相違してもよい。)

[0009] [化2]



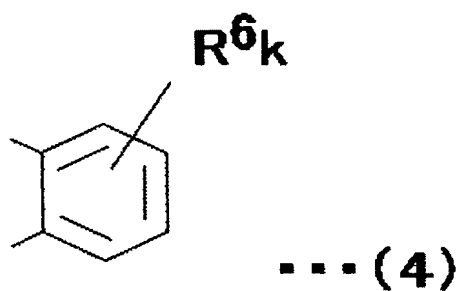
[0010] (ただし、式(2)における R^4 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基を表す。式(2)における n は、1～5の整数を表す。)

[0011] [化3]



[0012] (ただし、式(3)における R^5 は、前記式(2)で示されるアリール基を表す。また、 m は、1～10の整数を表す。)

[0013] [化4]

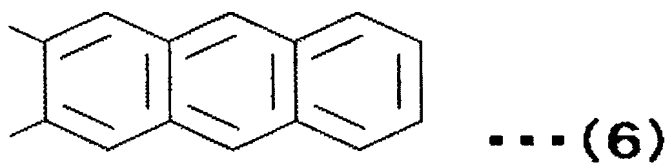


[0014] (ただし、式(4)における R^6_k は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基または前記式(2)で示されるアリール基を表す。
また、 k は、1～4の整数を表す。)

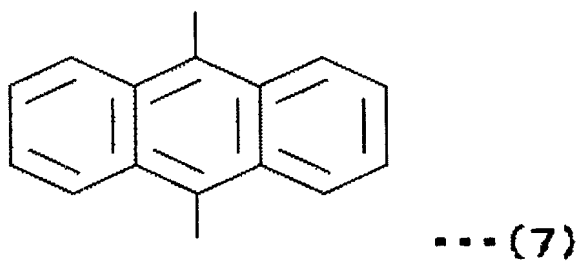
[0015] [化5]



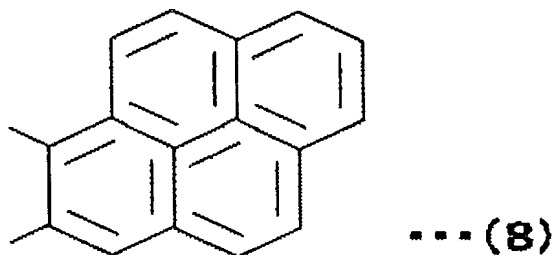
[0016] [化6]



[0017] [化7]

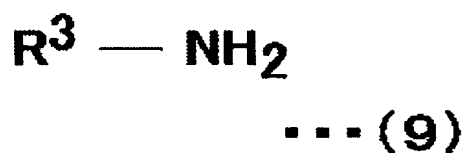


[0018] [化8]



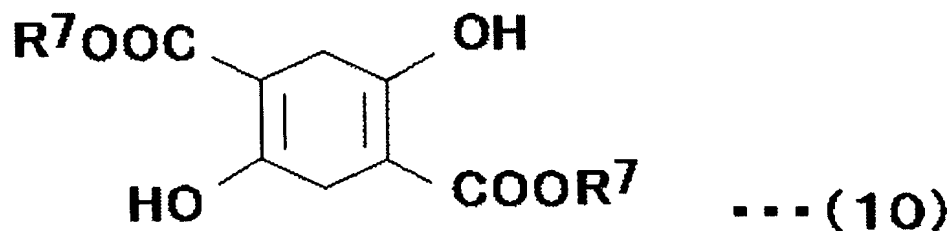
[0019] 前記課題を解決するためのこの発明の第二の手段は、以下の式(9)で示される芳香族アミンと以下の式(10)で示されるジオール化合物とを脱水反応させて得られる以下の式(11)で示される化合物を、脱水素反応させ、さらにハロゲン化アルキル(R^1-X :ただし、前記 R^1 は、前記と同様の意味を示し、 X はハロゲン原子を示す。)と反応させて得られる以下の式(12)で示される化合物を閉環反応させて得られることを特徴とする前記式(1)で示される白色発光化合物の製造方法である。

[0020] [化9]



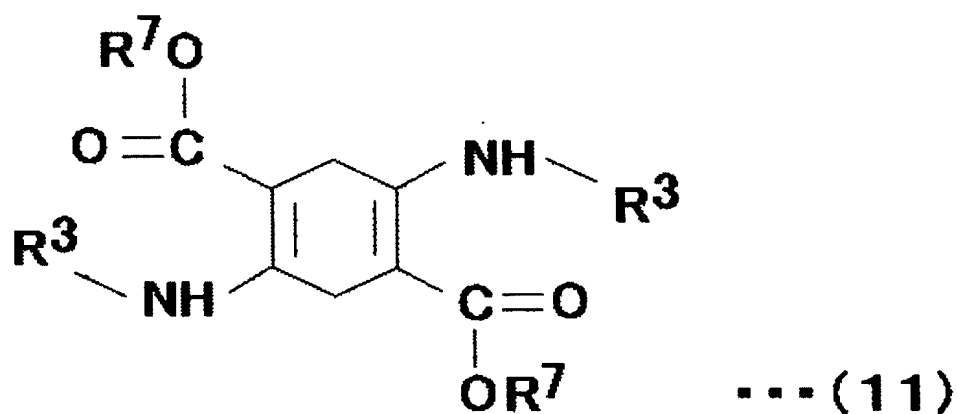
[0021] (ただし、式(9)における R^3 は、前記と同様の意味を示す。)

[0022] [化10]

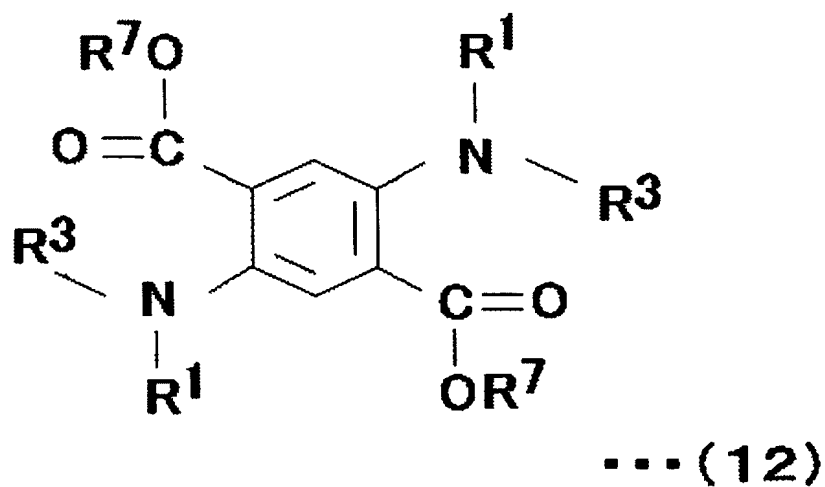


[0023] (ただし、式(10)における二個の R^7 は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

[0024] [化11]

[0025] (ただし、式(11)における R^3 および R^7 は、前記と同様の意味を示す。)

[0026] [化12]



[0027] (ただし、式(12)における R^1 は、前記と同様の意味を示し、前記二つの R^1 は、ともに水素原子であることはない。また、式(12)における R^3 および R^7 は、前記と同様の意味を示す。)

前記課題を解決するためのこの発明の第三の手段は、一対の電極間に、前記式(1)で示される白色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子である。

発明の効果

[0028] この発明により、白色発光可能な白色発光化合物、その製造方法及び白色発光可能な白色発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]図1は、この発明に係る一例としての白色発光素子を示す説明図である。

[図2]図2は、この発明に係る他の例としての白色発光素子を示す説明図である。

[図3]図3は、この発明に係るその他の例としての白色発光素子を示す説明図である。

。

[図4]図4は、この発明に係る更に他の例としての白色発光素子を示す説明図である。

。

[図5]図5は、実施例1の脱水反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図6]図6は、実施例1の脱水反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図7]図7は、実施例1の脱水素反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図8]図8は、実施例1の脱水素反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

。

[図9]図9は、実施例1のアルキル化反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図10]図10は、実施例1の閉環反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図11]図11は、実施例1の閉環反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

。

[図12]図12は、実施例1の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

[図13]図13は、実施例1の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

[図14]図14は、実施例2の脱水反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図15]図15は、実施例2の脱水反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図16]図16は、実施例2の脱水素反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図17]図17は、実施例2のアルキル化反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図18]図18は、実施例2の閉環反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図19]図19は、実施例2の閉環反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図20]図20は、実施例2の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

[図21]図21は、実施例3の脱水反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図22]図22は、実施例3の脱水反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図23]図23は、実施例3の脱水素反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図24]図24は、実施例3の脱水素反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図25]図25は、実施例3のアルキル化反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図26]図26は、実施例3の閉環反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図27]図27は、実施例3の閉環反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図28]図28は、実施例3の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

[図29]図29は、実施例4の脱水反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図30]図30は、実施例4の脱水反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図31]図31は、実施例4の脱水素反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図32]図32は、実施例4の脱水素反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図33]図33は、実施例4のアルキル化反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図34]図34は、実施例4の閉環反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図35]図35は、実施例4の閉環反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図36]図36は、実施例4の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

[図37]図37は、実施例5の脱水反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図38]図38は、実施例5の脱水反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図39]図39は、実施例5の脱水素反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図40]図40は、実施例5の脱水素反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図41]図41は、実施例5のアルキル化反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図42]図42は、実施例5の閉環反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図43]図43は、実施例5の閉環反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図44]図44は、実施例5の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

[図45]図45は、実施例6の脱水反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図46]図46は、実施例6の脱水反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図47]図47は、実施例6の脱水素反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図48]図48は、実施例6の脱水素反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図49]図49は、実施例6の閉環反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図50]図50は、実施例6の閉環反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図51]図51は、実施例6の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

[図52]図52は、実施例7の脱水反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図53]図53は、実施例7の脱水反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図54]図54は、実施例7の脱水素反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図55]図55は、実施例7の脱水素反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図56]図56は、実施例7の閉環反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図57]図57は、実施例7の閉環反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図58]図58は、実施例7の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

[図59]図59は、実施例8の閉環反応で得られた結晶のNMRスペクトルチャート図である。

[図60]図60は、実施例8の閉環反応で得られた結晶のIRスペクトルチャート図である。

[図61]図61は、実施例8の閉環反応で得られた結晶の蛍光スペクトルチャート図である。

符号の説明

[0030] A, B, C 白色発光素子

- 1 基板
- 2 透明電極
- 3 発光層
- 4 電極層。

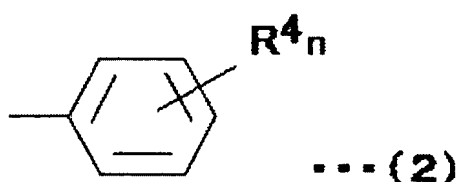
発明を実施するための最良の形態

[0031] この発明に係る白色発光化合物は、式(1)で示される。

チル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、1,1-ジフルオロプロピル基、1,2-ジフルオロプロピル基、1,3-ジフルオロプロピル基、2,2-ジフルオロプロピル基、1,1,1-トリフルオロプロピル基、1,1,2-トリフルオロプロピル基、1,2,3-トリフルオロプロピル基、1,2,2-トリフルオロプロピル基、1,3,3-トリフルオロプロピル基等を挙げることができる。

[0040] また、前記 R^1 は、以下の式(2)で示されるアリール基を表す。

[0041] [化14]



[0042] 式(2)で示されるアリール基は、基本骨格として、フェニル基を有し、このフェニル基は、五つの R^4 と結合している。

[0043] 式(2)における R^4 は、水素原子、炭素数1〜10のアルキル基または炭素数1〜5のアルキル基を有するアルコキシ基を表す。また、式(2)における n は、1〜5の整数を表す。

[0044] 前記炭素数1〜10のアルキル基としては、前記式(1)についての説明中で記載したとおりである。

[0045] 前記炭素数1〜5のアルキル基を有するアルコキシ基としては、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基等を挙げることができ、なかでも、炭素数1〜3のアルキル基を有するアルコキシ基が好ましく、特に、メキシ基またはエトキシ基が好ましい。

[0046] 前記式(2)で示されるアリール基は、少なくとも一つのアルコキシ基を有するのが好ましく、前記アルコキシ基の結合位置としては、特に制限はないが、なかでも、オルト位またはメタ位が好ましい。

[0047] また、式(1)における R^1 は、以下の式(3)で示されるアルアルキル基を表す。

[0048] [化15]

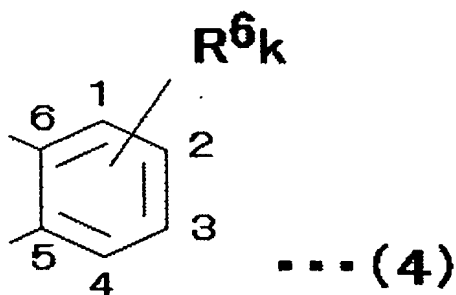


[0049] 式(3)で示されるアルアルキル基は、メチレン基と R^5 とから構成され、前記 R^5 は、前記式(2)で示されるアリール基を表す。また、式(3)における m は、前記式(1)における窒素原子と前記アリール基とに介在するメチレン基の分子数を表し、メチレン基の分子数は、特に制限はないが、なかでも、1または2であるのが好ましい。

[0050] 前記アルアルキル基としては、例えば、ベンジル基またはフェネチル基等を挙げることができ、特に、ベンジル基が好ましい。

[0051] 式(1)における R^3 は、以下の式(4)で示される置換基を表す。なお、式(4)における1～6の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

[0052] [化16]



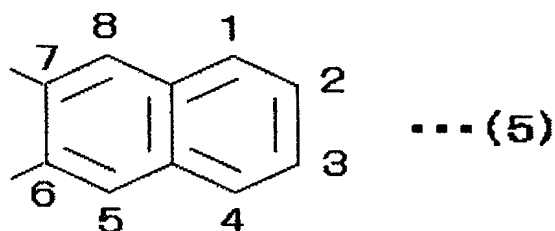
[0053] 前記式(4)で示される基は、ベンゼン環を有し、このベンゼン環中の隣接する炭素原子が、それぞれ前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。

[0054] 例えば、前記式(4)では、ベンゼン環の5位の炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子と、また、ベンゼン環の6位の炭素原子が、前記式(1)におけるアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。前記ベンゼン環におけるその他の炭素原子は、それぞれ、 R^6 と結合する。

[0055] 前記 R^6 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基または前記式(2)で示されるアリール基を表す。また、式(4)に

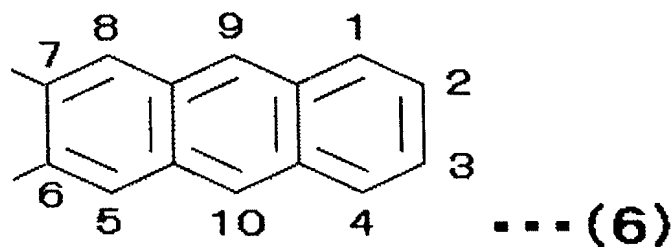
おけるkは、1〜4の整数を表す。

- [0056] 前記炭素数1〜10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができ、なかでも、炭素数1〜7のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基等が好ましい。
- [0057] 前記炭素数1〜5のアルキル基を有するアルコキシ基または前記式(2)で示されるアリール基は、前述のとおりである。
- [0058] 前記式(4)で示される基は、前記式(2)で示されるアリール基を少なくとも一つ有するのが好ましく、前記アリール基の結合位置としては、特に制限はない。
- [0059] 式(1)における R^3 は、以下の式(5)で示される基を表す。なお、式(5)における1〜8の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。
- [0060] [化17]



- [0061] 前記式(5)で示される基は、ナフタレン環を有し、このナフタレン環の6位および7位にある炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。なお、前記ナフタレン環における前記カルボニル基およびアルキルイミノ基の結合位置は、6位および7位に限られることはなく、1位および2位、2位および3位、3位および4位、5位および6位または7位および8位であってもよい。
- [0062] 式(1)における R^3 は、以下の式(6)で示される基を表す。なお、式(6)における1〜10の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

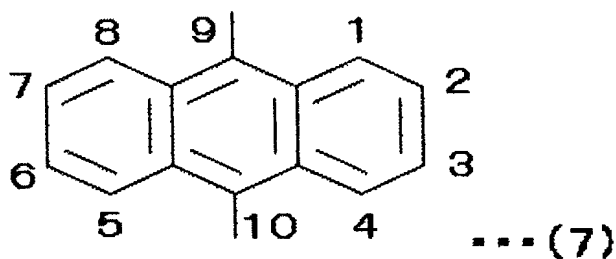
[0063] [化18]



[0064] 前記式(6)で示される基は、アントラセン環を有し、このアントラセン環の6位および7位にある炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。なお、前記アントラセン環における前記カルボニル基およびアルキルイミノ基の結合位置は、6位および7位に限られることはなく、1位および2位、2位および3位、3位および4位、5位および6位または7位および8位であってもよい。

[0065] 式(1)における R^3 は、以下の式(7)で示される基を表す。なお、式(7)における1～10の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

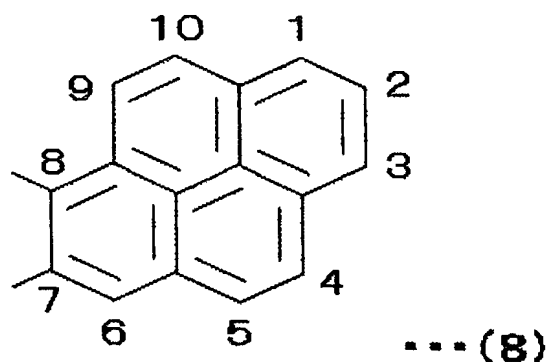
[0066] [化19]



[0067] 前記式(7)で示される基は、アントラセン環を有し、このアントラセン環の9位および10位にある炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。なお、前記アントラセン環における前記カルボニル基およびアルキルイミノ基の結合位置は、9位および10位に限られることはなく、1位および4位または5位および8位であってもよい。

[0068] 式(1)における R^3 は、以下の式(8)で示される基を表す。なお、式(8)における1～10の数字は、説明のため便宜的に付した位置番号である。

[0069] [化20]



[0070] 前記式(8)で示される基は、ピレン環を有し、このピレン環の7位および8位にある炭素原子が、前記式(1)におけるカルボニル基の炭素原子およびアルキルイミノ基の窒素原子と結合する。なお、前記ピレンにおける前記カルボニル基およびアルキルイミノ基の結合位置は、7位および8位に限られることはなく、1位および2位、2位および3位、4位および5位、6位および7位または9位および10位であってもよい。

[0071] 以上、本発明に係る白色発光化合物の構造的特徴について記載したが、興味深いことに、本発明に係る白色発光化合物は、後述する実施例1から判かるように、ベンゼンおよびトルエン等の極性溶媒に溶解させると、その溶液は、白色を発するが、硫酸、リン酸およびポリリン酸等のプロトン酸に溶解させると、その溶液は、赤色を発する。

[0072] 前記式(1)に示される白色発光化合物は、芳香族アミンとジオール化合物とを脱水反応させて得られる化合物を、脱水素反応、次いで、アルキル化反応させ、さらに、閉環反応させることにより得られる。

[0073] 前記芳香族アミンとしては、単環式芳香族アミンまたはビフェニル、ナフタレン、アントラセンおよびピレン等の二つ以上の環構造を有する多環式芳香族アミンを挙げることができる。

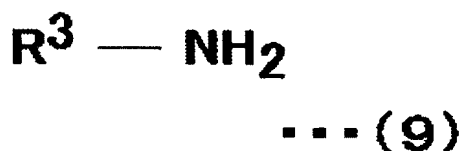
[0074] 前記単環式芳香族アミンとしては、2-tert-ブチルアニリン等の2-アルキルアニリン、4-n-ヘキシルアニリン、4-n-ヘプチルアニリンおよび4-n-オクチルアニリン等の4-n-アルキルアニリンまたは2,5-ジメトキシアニリン等の2-メトキシ-5R-アニリン等を挙げる

ことができる。

[0075] また、前記多環式芳香族アミンとしては、2-アミノビフェニル、3-アミノビフェニル、2-アミノ-3-メトキシビフェニル、2-アミノ-4-メトキシビフェニル、2-アミノ-5-メトキシビフェニル、2-アミノ-6-メトキシビフェニル、3-アミノ-2-メトキシビフェニル、3-アミノ-4-メトキシビフェニル、3-アミノ-5-メトキシビフェニル、3-アミノ-6-メトキシビフェニル、4-アミノ-2-メトキシビフェニルおよび4-アミノ-3-メトキシビフェニル等のビフェニルアミン、1-ナフチルアミンおよび2-ナフチルアミンのナフチルアミン、1-アントリルアミン、2-アントリルアミンおよび9-アントリルアミンのアントリルアミンまたは1-アミノピレンおよび2-アミノピレン等のアミノピレン等を挙げることができる。

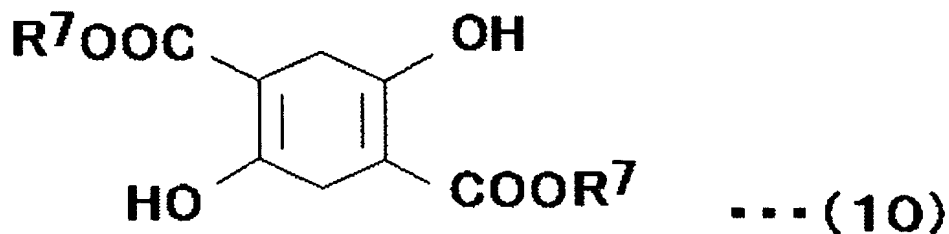
[0076] 以下、式(9)で示される芳香族アミンと式(10)で示されるジオール化合物とから本発明における白色発光化合物を製造する方法について詳細に述べる。

[0077] [化21]



[0078] ただし、式(9)における R^3 は、前記のとおりである。

[0079] [化22]



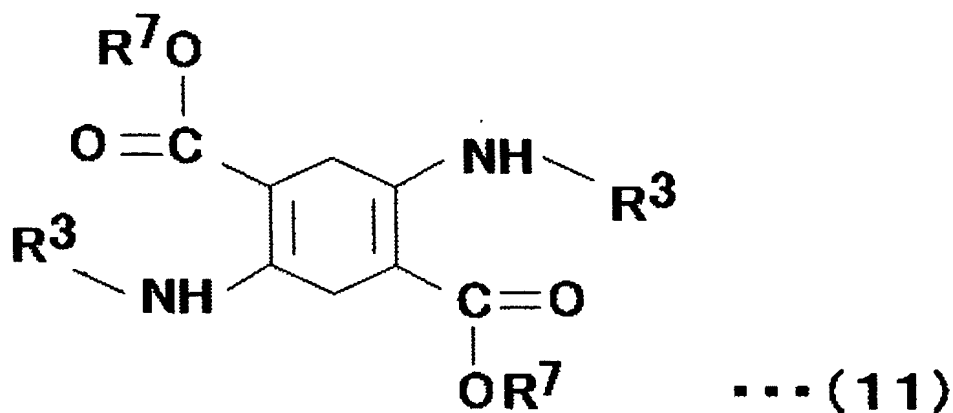
[0080] 式(10)における R^7 は、炭素数1〜3の直鎖状アルキル基を表す。

[0081] 前記炭素数1〜3の直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基またはn-プロピル基を挙げることができる。

[0082] 前記芳香族アミンと前記ジオール化合物とを溶媒中で加熱すると、前記芳香族アミンが有するアミノ基と前記ジオール化合物が有するヒドロキシル基との間で脱水反応

が起こる。

- [0083] 前記溶媒としては、メタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコール等のアルコール性溶媒または酢酸、無水酢酸、フタル酸、無水フタル酸等の酸性溶媒を挙げることができる。
- [0084] 前記反応温度は、100～130℃であるのが好ましい。
- [0085] なお、前記反応においては、前記溶媒に脱水触媒を添加してもよい。
- [0086] 前記脱水触媒としては、公知の触媒を用いることができ、例えば、酸化アルミニウム、酸化カルシウムまたは酸化銅等を挙げることができる。
- [0087] 前記脱水反応により式(11)で示される化合物を得ることができる。
- [0088] [化23]



- [0089] 次いで、前記脱水反応により得られる式(11)で示される化合物および脱水素触媒を、溶媒に加えて調製される混合溶液を加熱することにより、脱水素反応させる。
- [0090] 前記溶媒としては、無極性溶媒またはオルトジクロロベンゼン、メタジクロロベンゼン、ピリジン、ジオキサンおよびN, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒を挙げることができる。
- [0091] 前記反応温度は、140～180℃であるのが好ましい。
- [0092] 前記脱水素触媒としては、公知の脱水素触媒を用いることができ、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、鉄、亜鉛、酸化アルミニウムまたは塩化アルミニウム等を挙げることができる。
- [0093] 前記脱水素反応により、式(11)の中心に位置するシクロヘキセン環がベンゼン環

に変化した化合物を得ることができる。

[0094] さらに、脱水素反応により得られる化合物およびハロゲン化アルキル (R^1-X) と溶媒とを加えて調製される混合溶液を加熱することにより、アルキル化反応させる。

[0095] 前記ハロゲン化アルキルが有するXは、ハロゲン原子を示し、このハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子または臭素原子等を挙げることができる。

[0096] また、前記ハロゲン化アルキルが有する R^1 は、前記のとおりである。

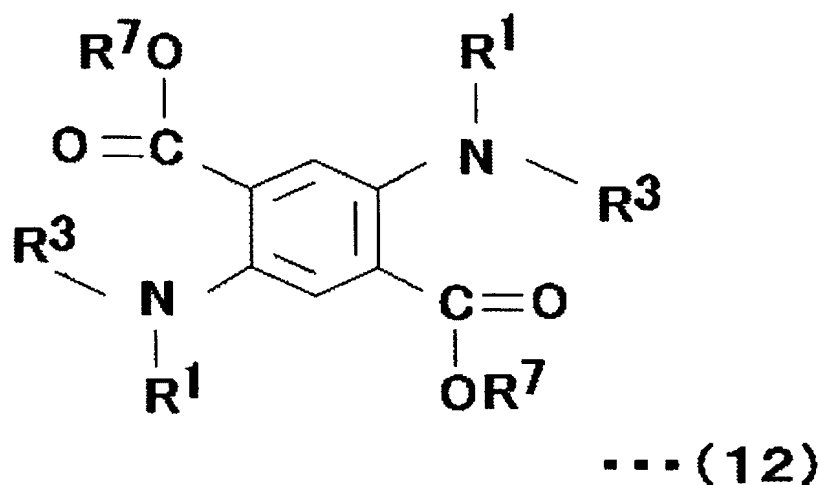
[0097] 前記溶媒としては、無極性溶媒またはオルトジクロロベンゼン、メタジクロロベンゼン、ピリジン、ジオキサンおよびN, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒を挙げることができる。

[0098] 前記反応温度は、140〜180℃であるのが好ましい。

[0099] この反応においては、適宜、触媒を用いてもよい。

[0100] この反応により、式(12)で示される化合物を得ることができる。

[0101] [化24]



[0102] 前記式(12)で示される化合物を、溶媒に溶解させた溶液に、触媒を加え、この溶液を加熱することにより閉環反応させる。

[0103] 前記溶媒としては、無極性溶媒またはオルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼン、ピリジン、ジオキサンおよびN, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒を挙げることができる。

- [0104] 前記反応温度は、140～180℃であるのが好ましい。
- [0105] 前記触媒としては、この閉環反応の反応速度を速める限りにおいて、公知の触媒を用いることができ、例えば、トルエンスルホン酸またはキシレンスルホン酸を挙げることができる。
- [0106] この反応により、式(1)で示される化合物を得ることができる。
- [0107] 反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより式(1)で示される化合物を得ることができる。得られた化合物はIR分析、NMR分析および蛍光分析で容易に確認することができる。
- [0108] この発明に係る白色発光化合物は、式(9)で示される芳香族アミンと式(10)で示されるジオール化合物とを原料として、脱水反応、脱水素反応、アルキル化反応および閉環反応させるので、単に加熱するだけで容易に製造されることができる。このような簡便な白色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。
- [0109] 次にこの発明に係る白色発光素子について説明する。
- [0110] この発明に係る白色発光化合物は、電磁波エネルギーを与えることにより、全体として400～620nmの領域にわたる可視部発光が見られ、例えば図44に示されるような蛍光スペクトルを有し、白色発光可能な有機EL素子に利用することができる。
- [0111] 図1は、一層型有機EL素子でもある白色発光素子の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この白色発光素子Aは、透明電極2を形成した基板1上に、発光材料を含有する発光層3及び電極層4をこの順に積層して成る。
- [0112] 図1に示される白色発光素子は、透明電極2及び電極層4に電流を通電すると、白色に発光する。発光は、前記透明電極2と前記電極層4との間に電界が印加されると、電極層4側から電子が注入され、透明電極2から正孔が注入され、更に電子が発光層3において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。
- [0113] 図1に示される白色発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面白色発光素子、及び大面積天井面白色発光素子等の面状発光照明装置とすることができる。つまり、この白色発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源

として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面をこの白色発光素子により面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この白色発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この白色発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができて視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板、更には自動車等の車両におけるブレーキランプ等の光源に使用されることもできる。しかも、この白色発光素子Aは、特定の化学構造を有する白色発光化合物を発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この白色発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができる。

[0114] また、この白色発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この白色発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

[0115] 基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、公知の基板を採用することができる。この基板1として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。この基板1が不透明であるときには、この白色発光素子は、基板1とは反対側に白色光を照射することができる片面照明装置である。また、この基板1が透明であるときには、白色発光素子の基板1側及びその反対側の面から、白色光を照射することができる両面照明装置である。

[0116] 前記透明電極2としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することにより陽極として作用して前記発光層3にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、透明電極2は、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分子材料等で形成することができる。

[0117] この透明電極2は、前記基板1上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空

蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。

[0118] なお、基板が不透明部材で形成されるときには、基板上に形成される電極は透明電極である必要はない。

[0119] 発光層3は、この発明における特定の白色発光化合物を含有する層である。この発光層3は、この発明における特定の白色発光化合物を高分子中に分散してなる高分子膜として形成することができ、また、前記白色発光化合物を前記透明電極2上に蒸着してなる蒸着膜として形成することができる。

[0120] 前記高分子膜における高分子としては、ポリビニルカルバゾール、ポリ(3-アルキレンチオフェン)、アリールアミンを含有するポリイミド、ポリフルオレイン、ポリフェニレンビニレン、ポリ- α -メチルスチレン、ビニルカルバゾール/ α -メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、ポリビニルカルバゾールである。

[0121] 前記高分子膜中における前記白色発光化合物の含有量は、通常、0.01〜2重量%、好ましくは0.05〜0.5重量%である。

[0122] 前記高分子膜の厚みは、通常30〜500nm、好ましくは100〜300nmである。高分子膜の厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、高分子膜の厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

[0123] 前記高分子膜は、前記高分子とこの発明における白色発光化合物とを適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。

[0124] 前記発光層3が蒸着膜であるとき、その蒸着膜の厚みは、発光層における層構成等により相違するが、一般的には0.1〜100nmである。蒸着膜の厚みが小さすぎるとき、あるいは大きすぎるときには、前述したのと同様の問題を生じることがある。

[0125] 前記電極層4は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な電極層4はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層4は

、例えば基板1の上に形成された前記発光層3を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

[0126] 塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

[0127] 前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル(Cz-TPD)を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA(4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、白色発光素子である有機EL素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができる、発光輝度の向上を達成することができる。

[0128] 次にこの発明に係る白色発光素子の第2の例を図に示す。図2は多層型有機EL素子である白色発光素子の断面を示す説明図である。

[0129] 図2に示すように、この白色発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a, 3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。

[0130] 基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された白色発光素子Aにおけるのと、同様である。

[0131] 図2に示される白色発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aはこの発明における白色発光化合物の蒸着膜である。発光層3bは、DPVBi層である。このDPVBi層は、ホスト材料的な機能を有する層である。

[0132] 前記ホール輸送層5に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び α -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

[0133] 前記電子輸送層6に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質として

は、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、並びに2, 5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(Alq3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Bebq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

- [0134] 図2における白色発光素子Bでは、電子輸送層6はAlq3を含有する。
- [0135] 各層の厚みは、従来から公知の多層型有機EL素子におけるのと同様である。
- [0136] 図2に示される白色発光素子Bは、図1に示される白色発光素子Aと同様に作用し、発光する。したがって、図2に示される白色発光素子Bは、図1に示される白色発光素子Aと同様の用途を有する。
- [0137] 図3に、この発明に係る白色発光素子の第3の例を示す。図3は、多層型有機EL素子である白色発光素子の断面を示す説明図である。
- [0138] 図3に示される白色発光素子Cは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層8及び電極層4をこの順に積層してなる。
- [0139] この図3に示す白色発光素子Cは前記白色発光素子Bと同様である。
- [0140] 図4に白色発光素子の他の例を示す。この図4に示す白色発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。
- [0141] 前記図1〜4に示される白色発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における白色発光化合物含有の電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子(例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明における白色発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子)、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における白色発光化合物と電子輸送性物質とを共蒸着してなる電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子(例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明における白色発光化合物及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色

素ドーパ型有機発光素子)、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明における白色発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

- [0142] この発光素子における電子輸送性発光層は、通常の場合、50～80%のポリビニルカルバゾール(PVK)と、電子輸送性発光剤5～40%と、この発明に係る白色発光化合物0.01～20%(重量)とで形成されていると、白色発光が高輝度で起こる。
- [0143] また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンとAlq3とが含有されているのが好ましい。
- [0144] この発明に係る白色発光化合物を利用した白色発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子及び交流駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

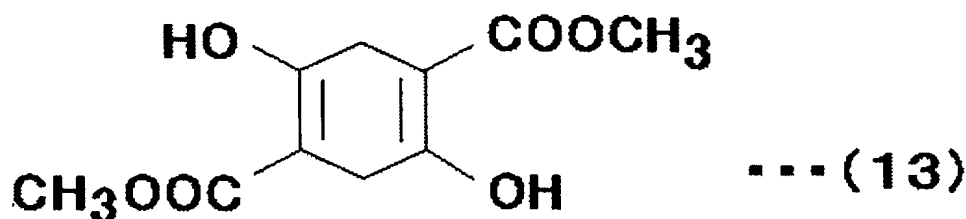
実施例 1

- [0145] (実施例1)白色発光化合物の合成

<脱水反応>

1L三ッロフラスコに、3-アミノビフェニル25.0g、以下の式(13)で示されるジオール化合物(1,4-シクロヘキサジオール-2,5-カルボキシレイト)15.5g、酢酸250mlおよびエタノール250mlを入れた。この三ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄し、真空乾燥させ、橙色の結晶16.0gを得た。

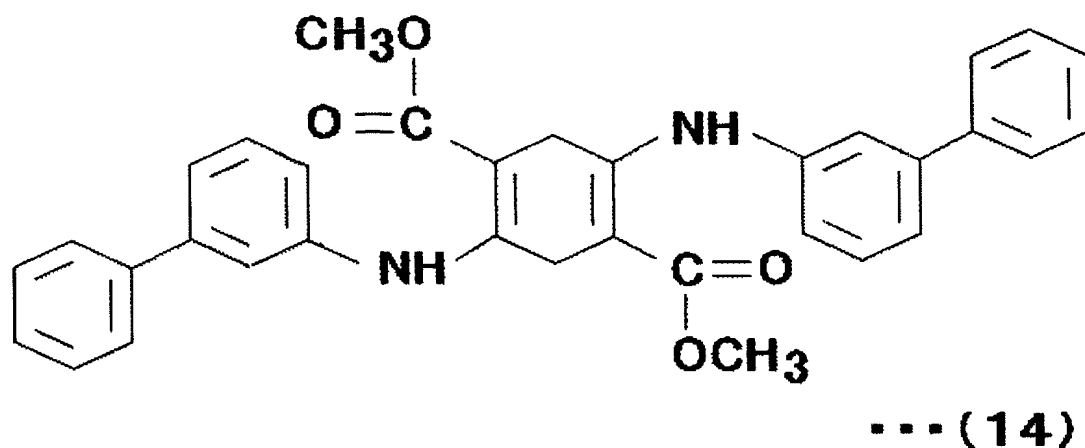
- [0146] [化25]



- [0147] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図5に、IRスペクトルチャートを図6に示す。

[0148] これらより、得られた結晶は、以下の式(14)で示される化合物と同定した。

[0149] [化26]



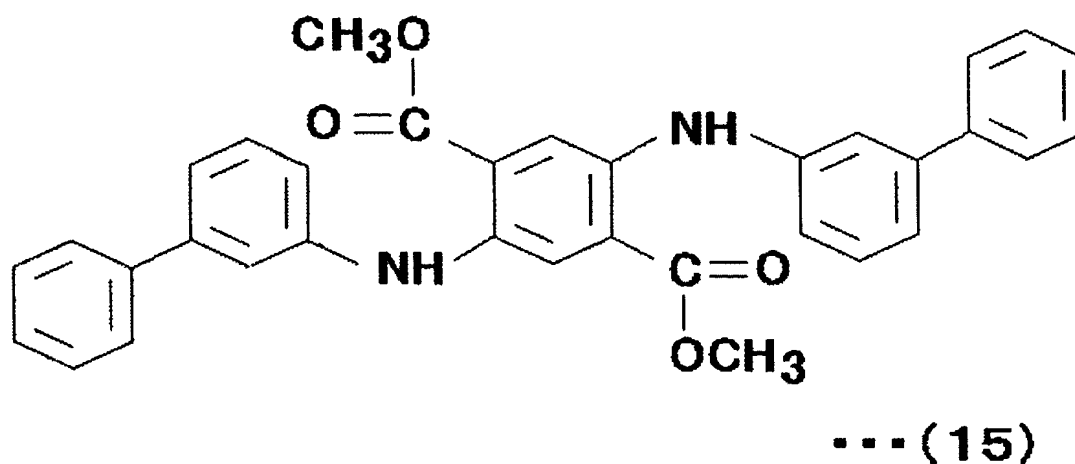
[0150] <脱水素反応>

1L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物15.0gおよびオルトジクロロベンゼン500mlを入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30分かけて95%硫酸を少しずつ、添加した(総添加量0.2g)。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤色の結晶12.5gを得た。

[0151] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図7に、IRスペクトルチャートを図8に示す。

[0152] これらより、得られた結晶は、以下の式(15)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0153] [化27]



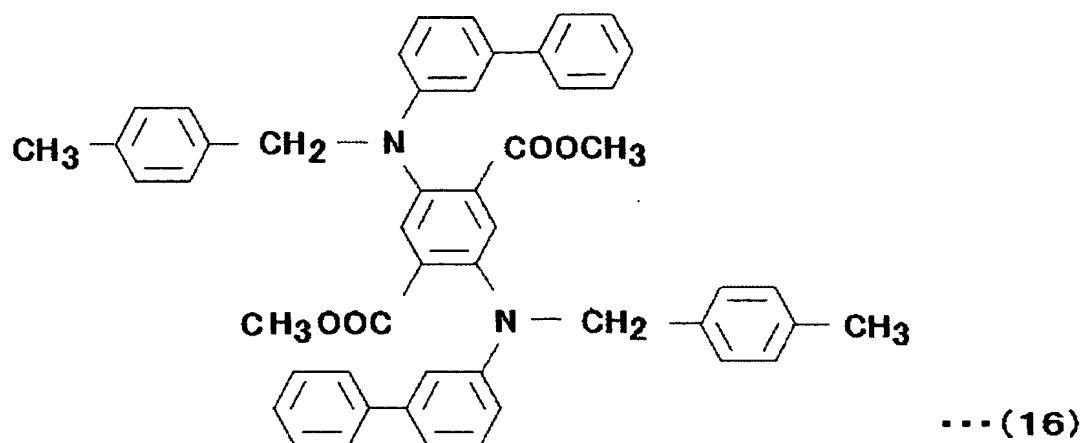
[0154] <アルキル化反応>

500ml耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物5.0g、 α -クロロ-p-キシレン8.0gおよびN, N-ジメチルホルムアミド300mlを入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤褐色の結晶3.2gを得た。

[0155] 得られた結晶のIRスペクトルチャートを図9に示す。

[0156] これより、得られた結晶は、以下の式(16)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0157] [化28]



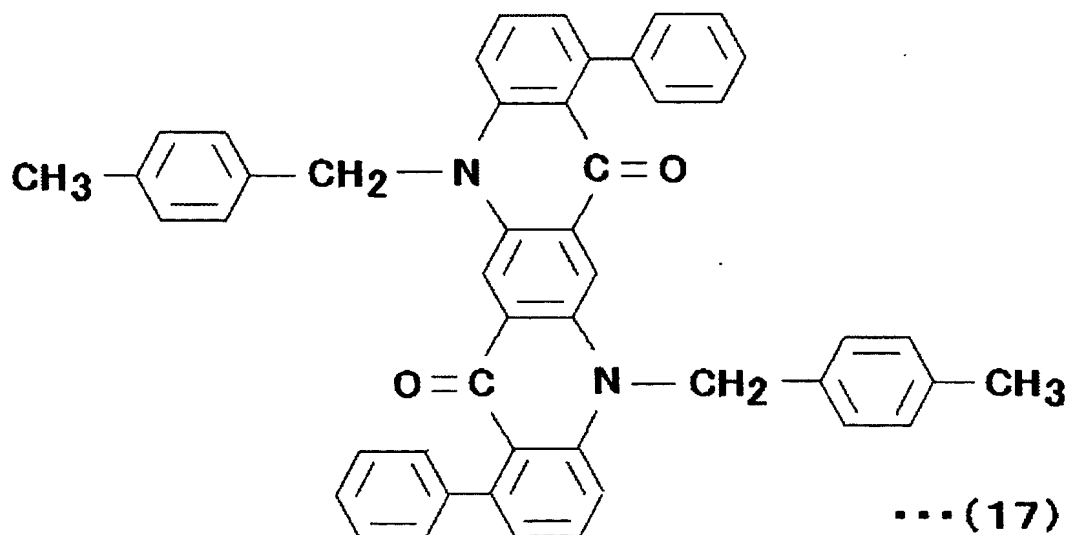
[0158] <閉環反応>

500ml三口フラスコに、アルキル化反応で得られた化合物3. 0g、p-トルエンスルホン酸一水和物4. 8gおよびオルトジクロロベンゼン200mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、黒紫色の結晶2. 1gを得た。

[0159] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図10に、IRスペクトルチャートを図11に示す。

[0160] これらより、得られた結晶は、以下の式(17)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0161] [化29]



[0162] また、トルエンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図12に示す。

[0163] 測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	400nm
蛍光終了波長	700nm
スキャンスピード	2400nm/分
励起側スリット	5.0nm
蛍光側スリット	2.5nm
ホトマル電圧	700V

図12では、450～550nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

[0164] さらに、閉環反応で得られた結晶を硫酸に100mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、前記と同様の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトル

ルを図13に示す。

[0165] 図13から、この実施例における閉環反応で得られた結晶は、600～650nmに蛍光発光が見られることがわかった。

(実施例2) 白色発光化合物の合成

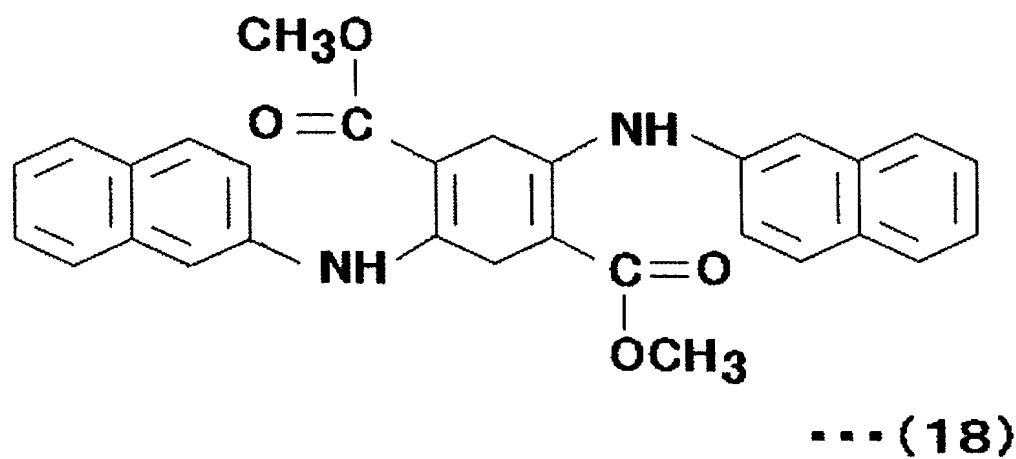
<脱水反応>

1L三口フラスコに、1-ナフチルアミン20.0g、前記式(13)で示されるジオール化合物(1,4-シクロヘキサジオール-2,5-カルボキシレイト)14.5g、酢酸250mlおよびエタノール250mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄し、真空乾燥させ、橙色の結晶16.0gを得た。

[0166] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図14に、IRスペクトルチャートを図15に示す。

[0167] これより、得られた結晶は、以下の式(18)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0168] [化30]



[0169] <脱水素反応>

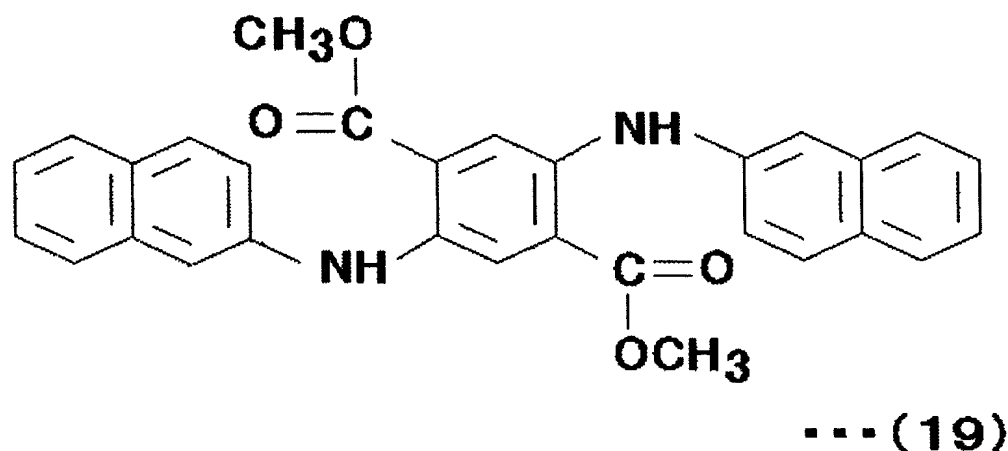
1L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物15.0gおよびオルトジクロロベンゼン500mlを入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30分かけて95%硫酸を

少しずつ、添加した(総添加量0.5g)。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルで160℃に加熱し、攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、薄赤色の結晶12.1gを得た。

[0170] 得られた結晶のIRスペクトルチャートを図16に示す。

[0171] これより、得られた結晶は、以下の式(19)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0172] [化31]



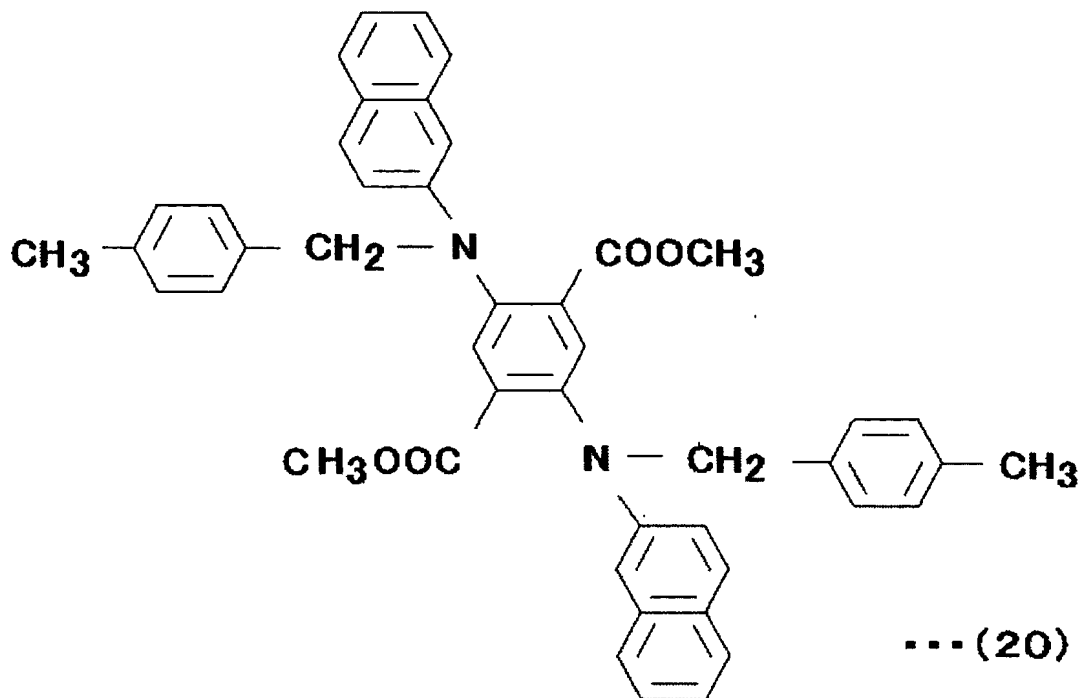
[0173] <アルキル化反応>

500ml耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物10.0g、 α -クロロ-p-キシレン17.7gおよびN,N-ジメチルホルムアミド300mlを入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤褐色の結晶7.6gを得た。

[0174] 得られた結晶のIRスペクトルチャートを図17に示す。

[0175] これより、得られた結晶は、以下の式(20)で示される構造を有する化合物であると
同定した。

[0176] [化32]



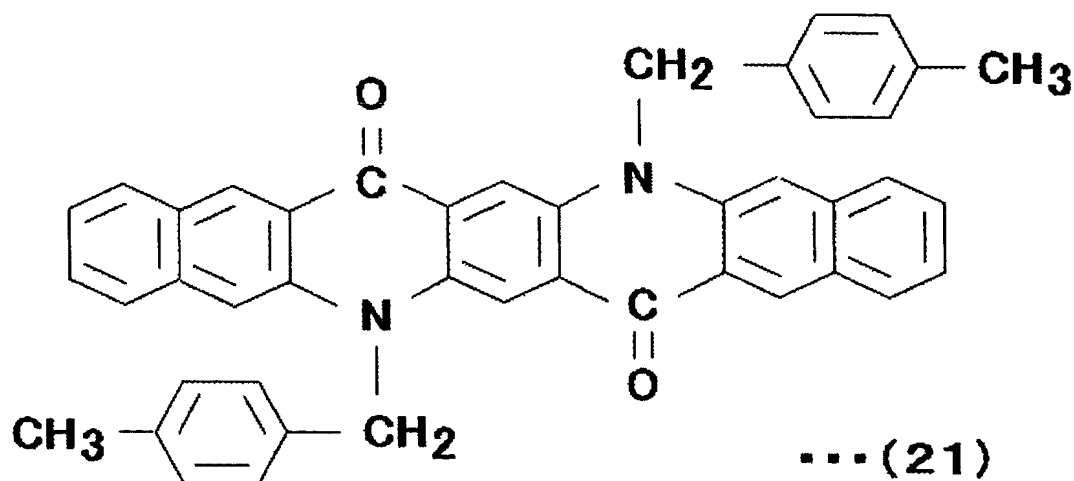
[0177] <閉環反応>

500ml三口フラスコに、アルキル化反応で得られた化合物5.0g、p-トルエンスルホン酸一水和物8.3gおよびオルトジクロロベンゼン200mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、赤紫色の結晶3.9gを得た。

[0178] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図18に、IRスペクトルチャートを図19に示す。

[0179] これらより、得られた結晶は、以下の式(21)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0180] [化33]



[0181] また、アセトンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図20に示す。

[0182] 図20では、480～600nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

(実施例3) 白色発光化合物の合成

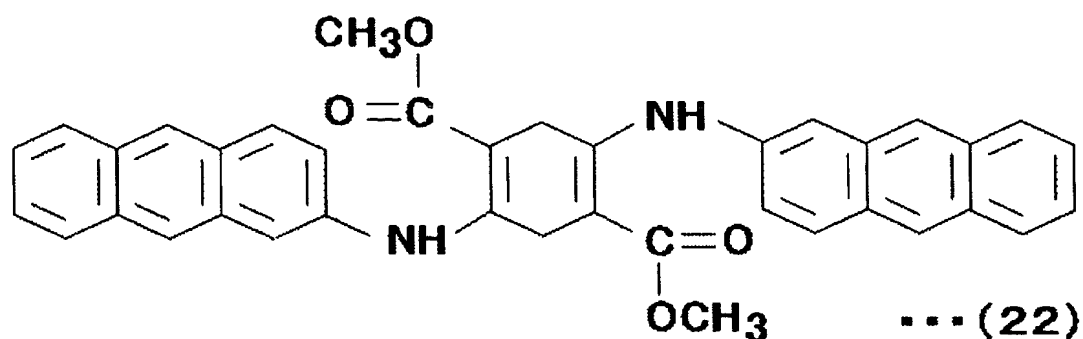
<脱水反応>

1L三口フラスコに、2-アミノアントラセン20.0g、前記式(13)で示されるジオール化合物(1,4-シクロヘキサジオール-2,5-カルボキシレイト)10.8g、酢酸250mlおよびエタノール250mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄し、真空乾燥させ、橙色の結晶17.3gを得た。

[0183] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図21に、IRスペクトルチャートを図22に示す。

[0184] これらより、得られた結晶は、以下の式(22)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0185] [化34]



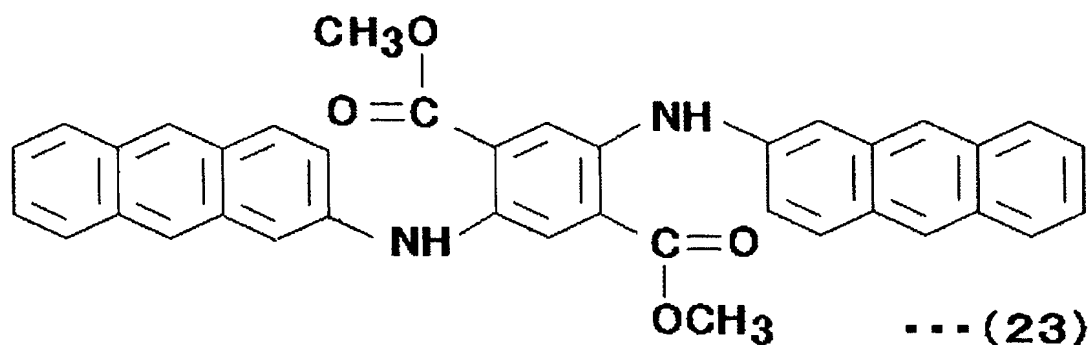
[0186] <脱水素反応>

1L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物15.0gおよびオルトジクロロベンゼン500mlを入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30分かけて95%硫酸を少しずつ、添加した(総添加量0.3g)。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤色の結晶11.6gを得た。

[0187] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図23に、IRスペクトルチャートを図24に示す。

[0188] これらより、得られた結晶は、以下の式(23)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0189] [化35]



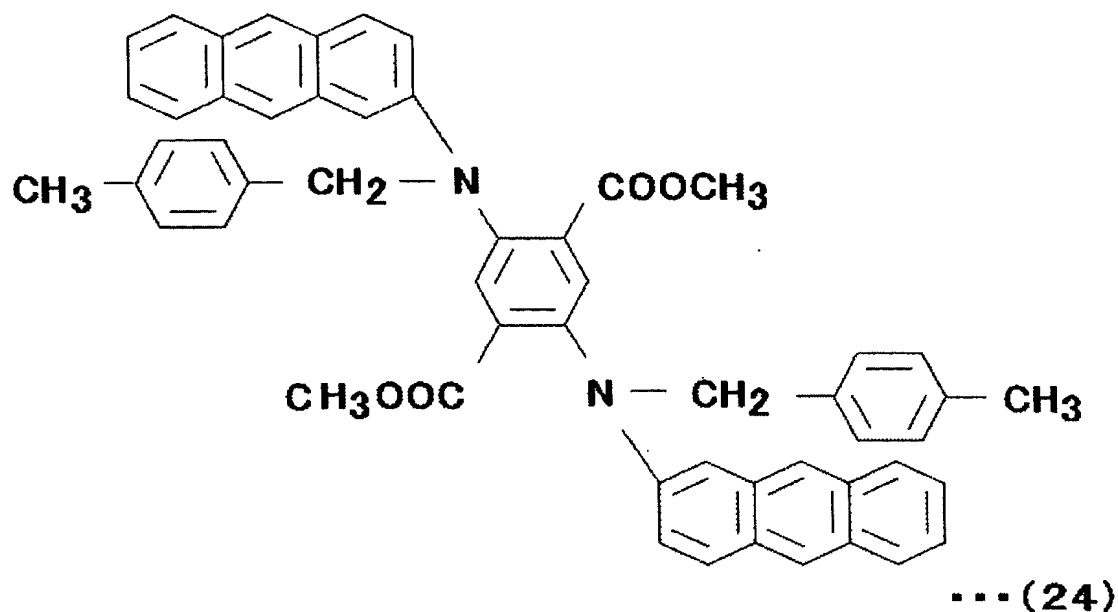
[0190] <アルキル化反応>

500ml耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物5.0g、 α -クロロ-p-キシレン7.3gおよびN,N-ジメチルホルムアミド300mlを入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤褐色の結晶2.8gを得た。

[0191] 得られた結晶のIRスペクトルチャートを図25に示す。

[0192] これより、得られた結晶は、以下の式(24)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0193] [化36]



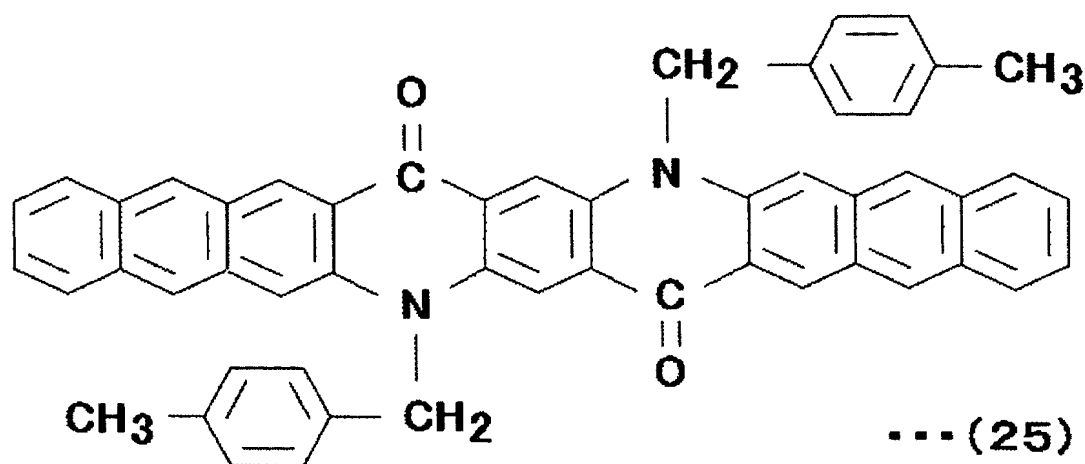
[0194] <閉環反応>

500ml三ッロフラスコに、アルキル化反応で得られた化合物2. 5g、p-トルエンスルホン酸一水和物3. 6gおよびオルトジクロロベンゼン200mlを入れた。この三ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、黒紫色の結晶2. 0gを得た。

[0195] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図26に、IRスペクトルチャートを図27に示す。

[0196] これらより、得られた結晶は、以下の式(25)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0197] [化37]



[0198] また、キシレンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図28に示す。

[0199] 図28では、430～600nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

(実施例4) 白色発光化合物の合成

<脱水反応>

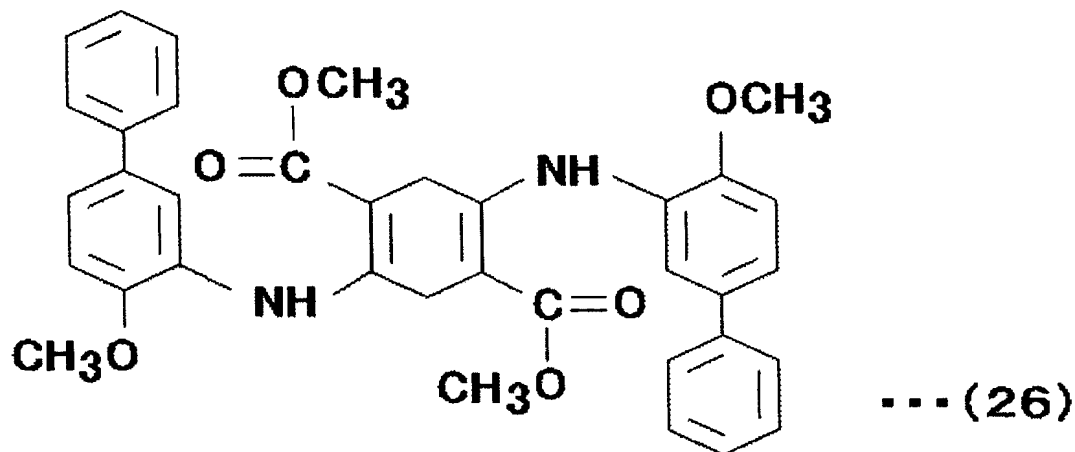
1L三口フラスコに、3-アミノ-4-メトキシビフェニル25.0g、前記式(13)で示されるジオール化合物(1,4-シクロヘキサジオール-2,5-カルボキシレート)13.0g、酢酸250mlおよびエタノール250mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、酢酸エチル、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、赤桃色の結晶23.7gを得た。

[0200] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図29に、IRスペクトルチャートを図30に示す。

[0201] これらより、得られた結晶は、以下の式(26)で示される構造を有する化合物である

と同定した。

[0202] [化38]



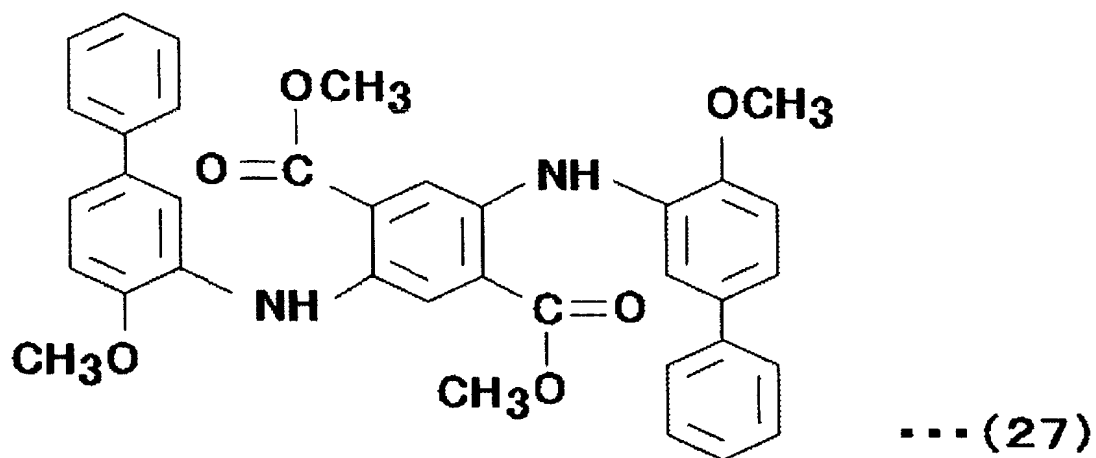
[0203] <脱水素反応>

1L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物10.0gおよびオルトジクロロベンゼン500mlを入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30分かけて95%硫酸を少しずつ、添加した(総添加量0.3g)。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、濃赤色の結晶8.5gを得た。

[0204] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図31に、IRスペクトルチャートを図32に示す。

[0205] これらより、得られた結晶は、以下の式(27)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0206] [化39]



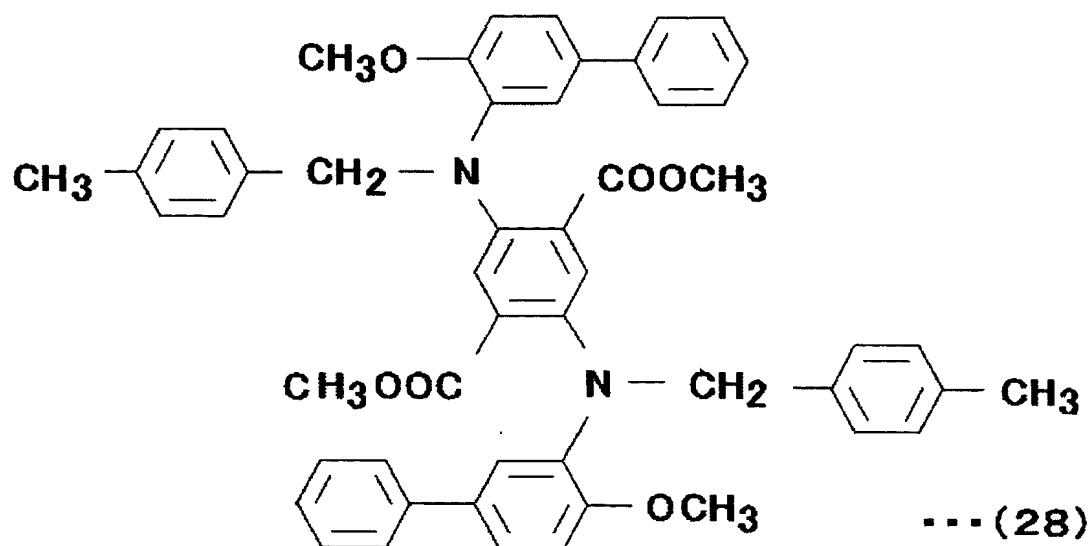
[0207] <アルキル化反応>

500ml耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物8.0g、 α -クロロ-p-キシレン11.5gおよびN, N-ジメチルホルムアミド300mlを入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、紫褐色の結晶6.9gを得た。

[0208] 得られた結晶のIRスペクトルチャートを図33に示す。

[0209] これより、得られた結晶は、以下の式(28)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0210] [化40]



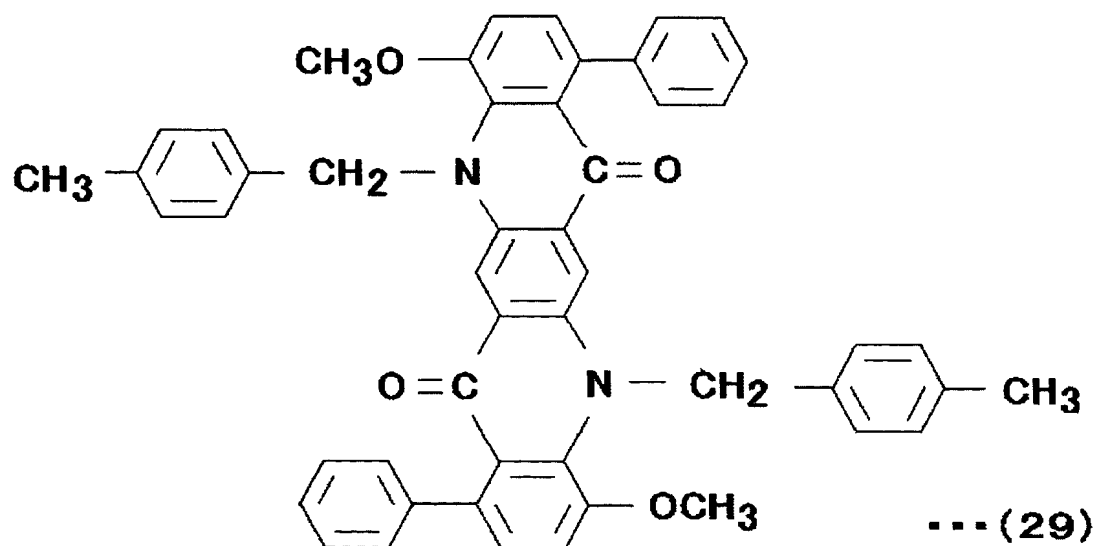
[0211] <閉環反応>

500ml三ツロフラスコに、アルキル化反応で得られた化合物5. 0g、p-トルエンスルホン酸一水和物9. 3gおよびオルトジクロロベンゼン200mlを入れた。この三ツロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、黒紫色の結晶2. 0gを得た。

[0212] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図34に、IRスペクトルチャートを図35に示す。

[0213] これらより、得られた結晶は、以下の式(29)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0214] [化41]



[0215] また、キシレンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図36に示す。

[0216] 図36では、430～600nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

(実施例5) 白色発光化合物の合成

<脱水反応>

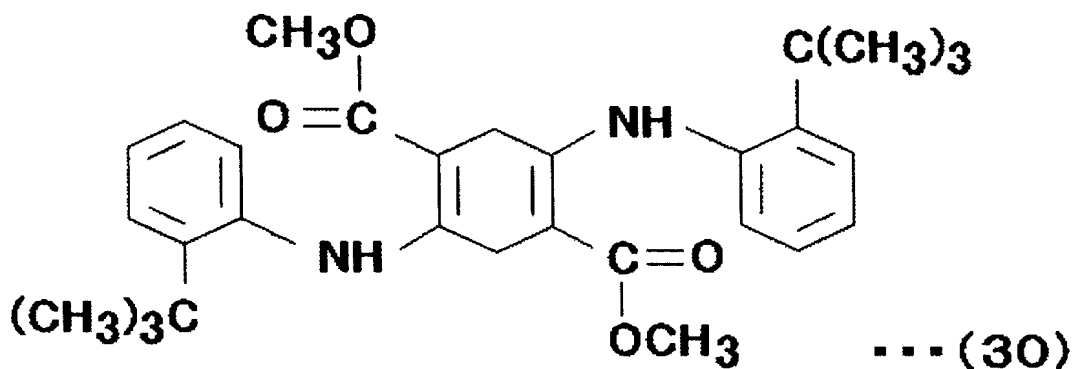
1L三口フラスコに、2-tert-ブチルアニリン25.0g、前記式(13)で示されるジオール化合物(1,4-シクロヘキサジオール-2,5-カルボキシレイト)15.5g、酢酸250mlおよびエタノール250mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、酢酸エチル、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、橙色の結晶28.0gを得た。

[0217] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図37に、IRスペクトルチャートを図38に

示す。

[0218] これらより、得られた結晶は、以下の式(30)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0219] [化42]



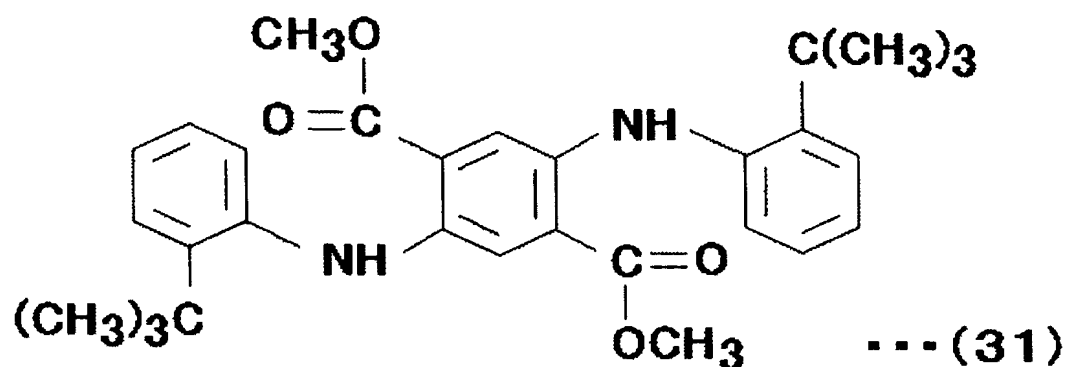
[0220] <脱水素反応>

1L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物20.0gおよびオルトジクロロベンゼン500mlを入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30分かけて95%硫酸を少しずつ、添加した(総添加量0.4g)。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、濃赤色の結晶12.6gを得た。

[0221] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図39に、IRスペクトルチャートを図40に示す。

[0222] これらより、得られた結晶は、以下の式(31)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0223] [化43]



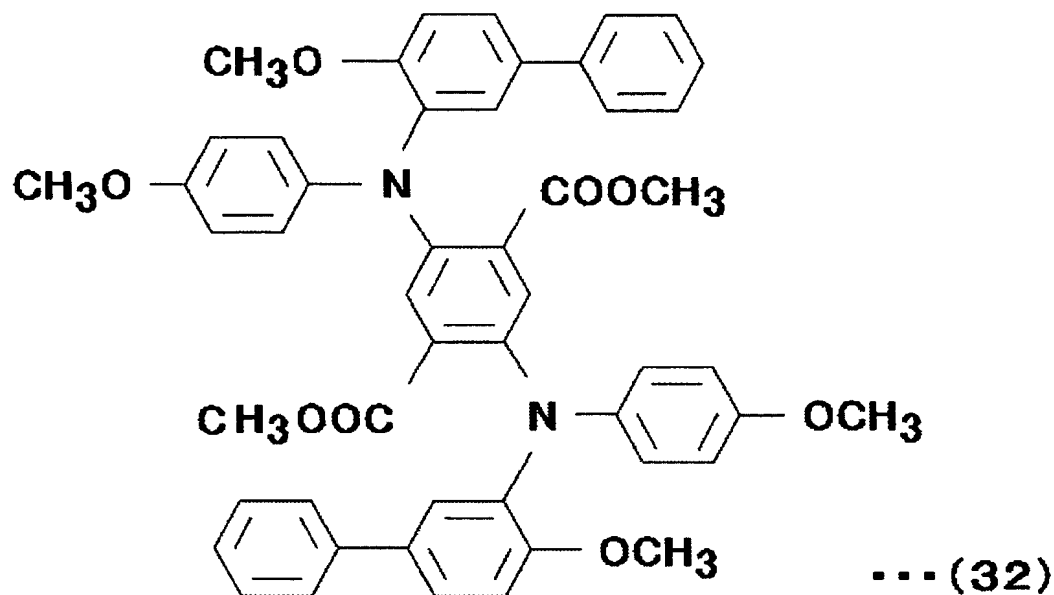
[0224] <アルキル化反応>

500ml耐圧瓶に、脱水素反応で得られた化合物5.0g、 α -クロロ-p-キシレン8.6gおよびN, N-ジメチルホルムアミド300mlを入れた。この耐圧瓶内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、濃縮液を氷冷し、水酸化ナトリウムを加え、濃縮液を中性にした。次いで、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、褐色の結晶2.4gを得た。

[0225] 得られた結晶のIRスペクトルチャートを図41に示す。

[0226] これより、得られた結晶は、以下の式(32)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0227] [化44]



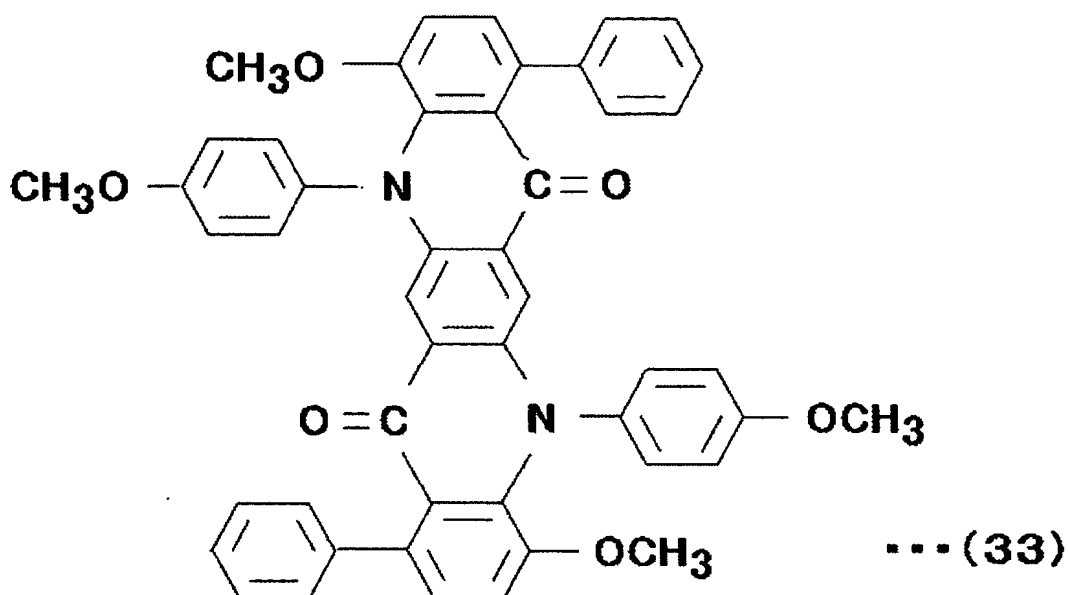
[0228] <閉環反応>

500ml三ツロフラスコに、アルキル化反応で得られた化合物2. 0g、p-トルエンスルホン酸一水和物3. 3gおよびオルトジクロロベンゼン200mlを入れた。この三ツロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら20時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、黒紫色の結晶1. 8gを得た。

[0229] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図42に、IRスペクトルチャートを図43に示す。

[0230] これらより、得られた結晶は、以下の式(33)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0231] [化45]



[0232] また、キシレンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図44に示す。

[0233] 図44では、400～600nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

(実施例6) 白色発光化合物の合成

<脱水反応>

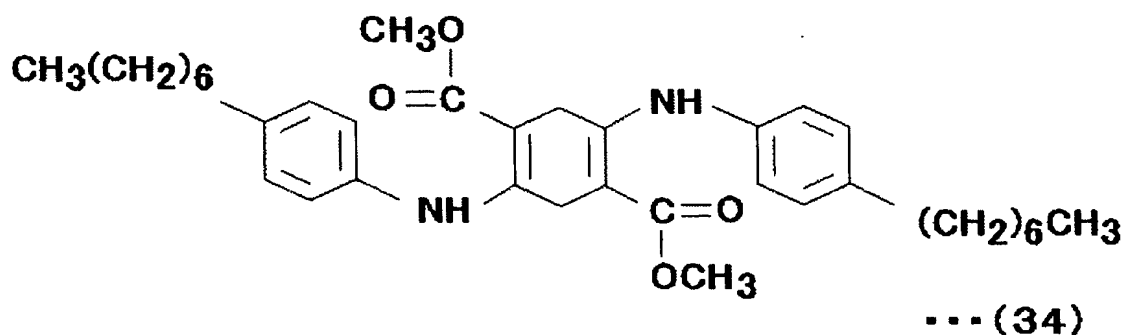
1L三口フラスコに、4-n-ヘプチルアニリン25.0g、前記式(13)で示されるジオール化合物(1, 4-シクロヘキサジオール-2, 5-カルボキシレート)13.5g、酢酸250mlおよびエタノール250mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄し、真空乾燥させ、黄色の結晶24.0gを得た。

[0234] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図45に、IRスペクトルチャートを図46に

示す。

[0235] これらより、得られた結晶は、以下の式(34)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0236] [化46]



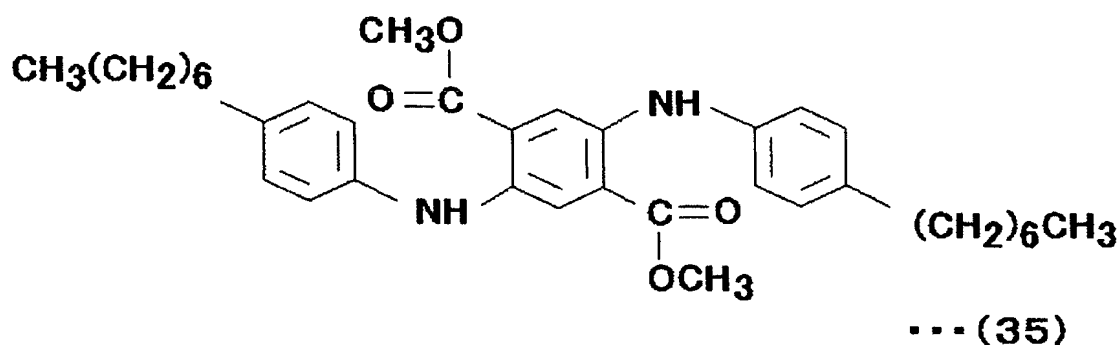
[0237] <脱水素反応>

1L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物20.0gおよびオルトジクロロベンゼン500mlを入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30分かけて95%硫酸を少しずつ、添加した(総添加量0.3g)。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤色の結晶16.0gを得た。

[0238] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図47に、IRスペクトルチャートを図48に示す。

[0239] これらより、得られた結晶は、以下の式(35)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0240] [化47]



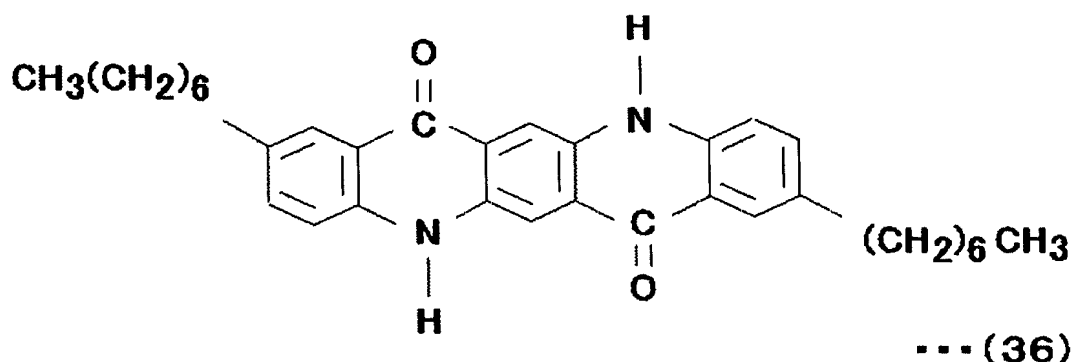
[0241] <閉環反応>

500ml三口フラスコに、脱水素反応で得られた化合物10.0g、p-トルエンスルホン酸一水和物19.8gおよびオルトジクロロベンゼン300mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら24時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、黒紫色の結晶7.2gを得た。

[0242] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図49に、IRスペクトルチャートを図50に示す。

[0243] これらより、得られた結晶は、以下の式(36)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0244] [化48]



[0245] また、キシレンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図51に示す。

[0246] 図51では、450～570nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

(実施例7) 白色発光化合物の合成

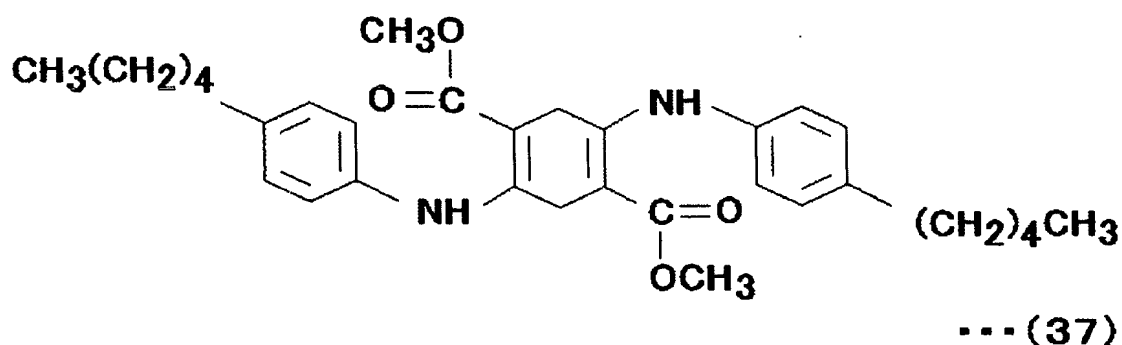
<脱水反応>

1L三口フラスコに、4-n-ペンチルアニリン25.0g、前記式(13)で示されるジオール化合物(1,4-シクロヘキサジオール-2,5-カルボキシレイト)16.0g、酢酸200mlおよびエタノール200mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、攪拌しながら4時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、ガラスフィルターで濾過して固形物を得た。この固形物をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄し、真空乾燥させ、橙色の結晶24.0gを得た。

[0247] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図52に、IRスペクトルチャートを図53に示す。

[0248] これらより、得られた結晶は、以下の式(37)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0249] [化49]



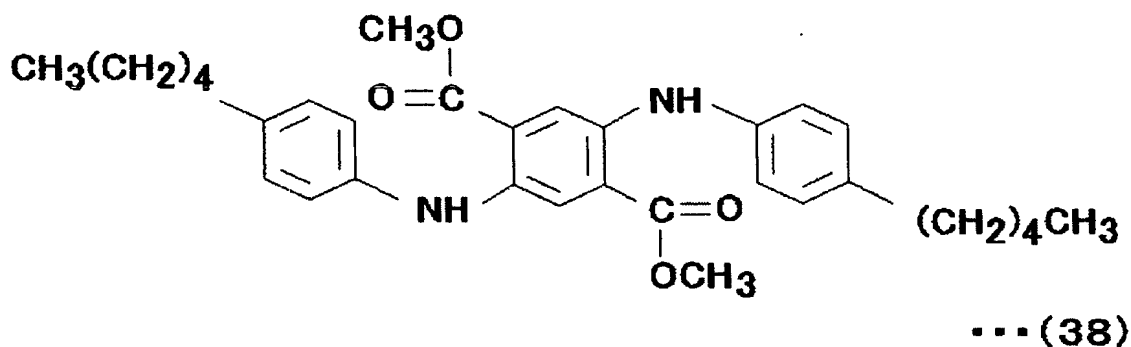
[0250] <脱水素反応>

1L三口フラスコに、脱水反応で得られた化合物20.0gおよびオルトジクロロベンゼン500mlを入れ、この溶液を室温に保ち、攪拌しながら、30分かけて95%硫酸を少しずつ、添加した(総添加量0.2g)。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら2時間反応させた。反応終了後、溶液を氷冷し、クロロホルムを用いて抽出した後、抽出液を水洗し、硫酸ナトリウムで水分を完全除去した後、濾過した。得られた濾液を濃縮乾固して固形分を得、この固形分をメタノール、次いで、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、赤色の結晶14.7gを得た。

[0251] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図54に、IRスペクトルチャートを図55に示す。

[0252] これらより、得られた結晶は、以下の式(38)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0253] [化50]



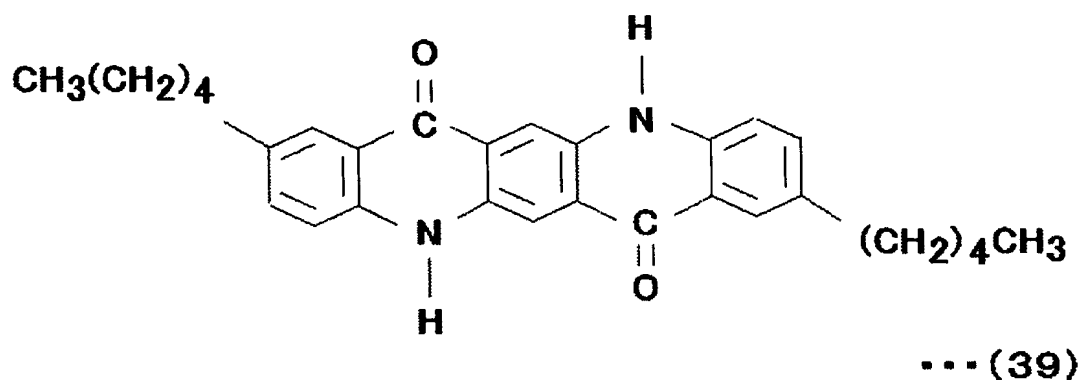
[0254] <閉環反応>

500ml三口フラスコに、脱水素反応で得られた化合物5.0g、p-トルエンスルホン酸一水和物10.1gおよびオルトジクロロベンゼン250mlを入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで160℃に加熱し、攪拌しながら24時間反応させた。反応終了後、溶液を放冷し、エバポレーターで濃縮した後、ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物を得た。この固形物をメタノール、アセトン、石油エーテルを用いて、この順で洗浄し、真空乾燥させ、黒赤色の結晶1.0gを得た。

[0255] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図56に、IRスペクトルチャートを図57に示す。

[0256] これらより、得られた結晶は、以下の式(39)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0257] [化51]



[0258] また、キシレンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図58に示す。

[0259] 図58では、450～600nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

(実施例8) 白色発光化合物の合成

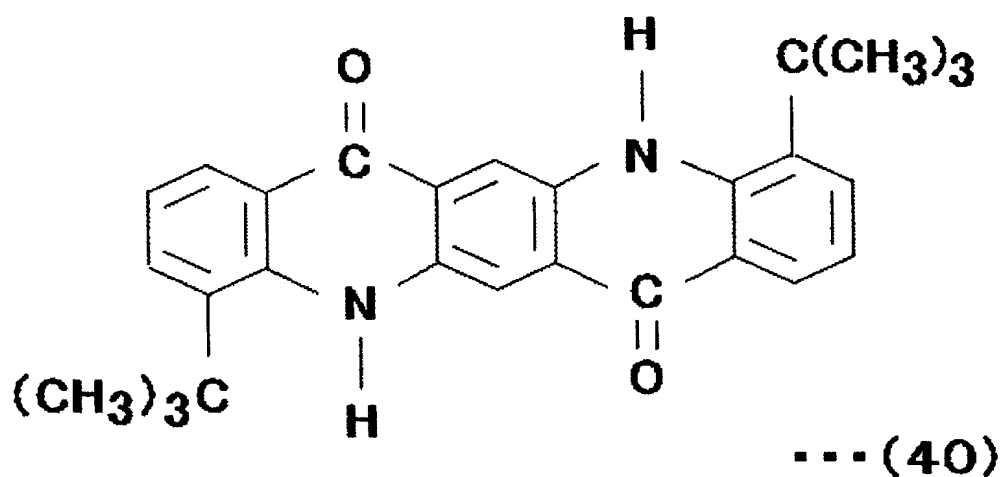
<閉環反応>

アルキル化反応を行わなかったこと以外は、実施例5と同様にして、黒赤色の結晶0.7gを得た。

[0260] 得られた結晶のNMRスペクトルチャートを図59に、IRスペクトルチャートを図60に示す。

[0261] これらより、得られた結晶は、以下の式(40)で示される構造を有する化合物であると同定した。

[0262] [化52]



[0263] また、キシレンに得られた結晶を15mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、日立製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、実施例1と同じ測定条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図61に示す。

[0264] 図61では、500～600nmに蛍光発光が見られ、この実施例で得られた結晶は、白色光を発することが確認された。

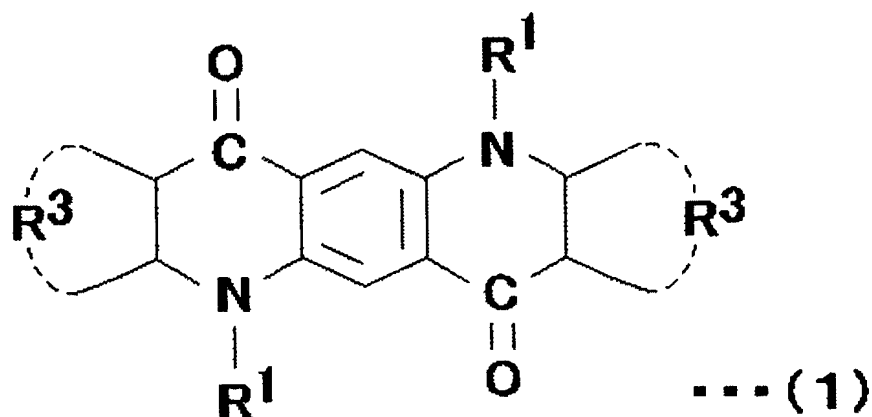
産業上の利用可能性

[0265] この発明により、白色発光可能な白色発光化合物、その製造方法及び白色発光可能な白色発光素子を提供することができる。

請求の範囲

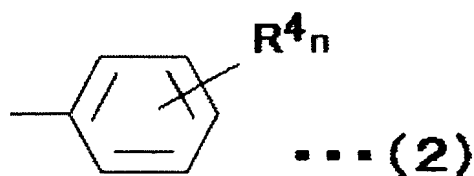
[1] 下記式(1)で示される白色発光化合物。

[化1]



(ただし、式(1)における R^1 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、以下の式(2)で示されるアリール基または以下の式(3)で示されるアルアルキル基を表す。前記二つの R^1 は、ともに水素原子であることはない。また、式(1)における R^3 は、以下の式(4)～(8)で示される置換基から選ばれる一つの基を表し、二個の R^3 は、互いに同一でも相違してもよい。)

[化2]



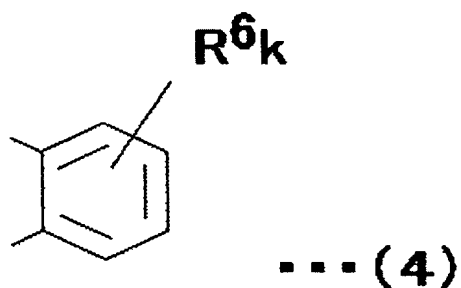
(ただし、式(2)における R^4 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基を表す。式(2)における n は、1～5の整数を表す。)

[化3]



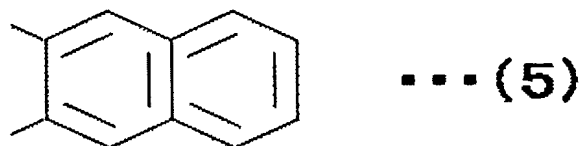
(ただし、式(3)における R^5 は、前記式(2)で示されるアリール基を表す。また、 m は、1～10の整数を表す。)

[化4]

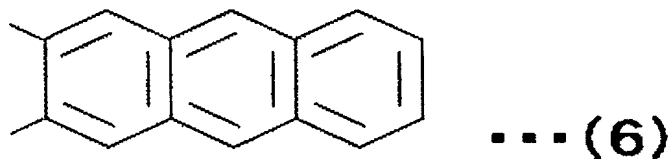


(ただし、式(4)における R^6 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～5のアルキル基を有するアルコキシ基または前記式(2)で示されるアリール基を表す。また、 k は、1～4の整数を表す。)

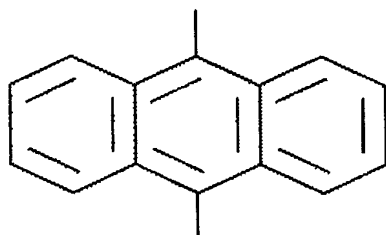
[化5]



[化6]

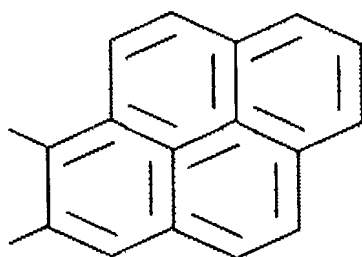


[化7]



... (7)

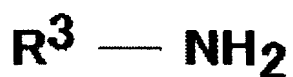
[化8]



... (8)

- [2] 以下の式(9)で示される芳香族アミンと以下の式(10)で示されるジオール化合物とを脱水反応させて得られる以下の式(11)で示される化合物を、脱水素反応させ、さらに、ハロゲン化アルキル(R^1-X :ただし、前記 R^1 は、前記請求項1における R^1 と同様の意味を示し、 X はハロゲン原子を示す。)と反応させて得られる以下の式(12)で示される化合物を閉環反応させて得られることを特徴とする前記式(1)で示される白色発光化合物の製造方法。

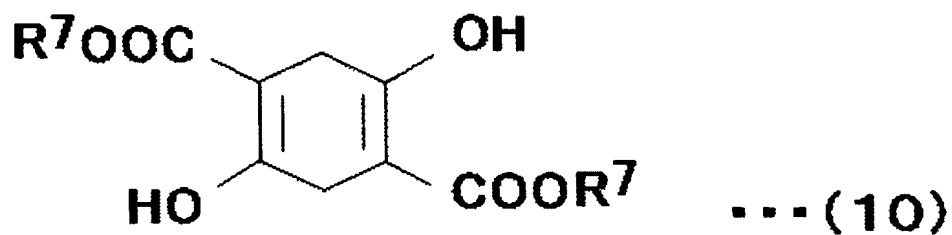
[化9]



... (9)

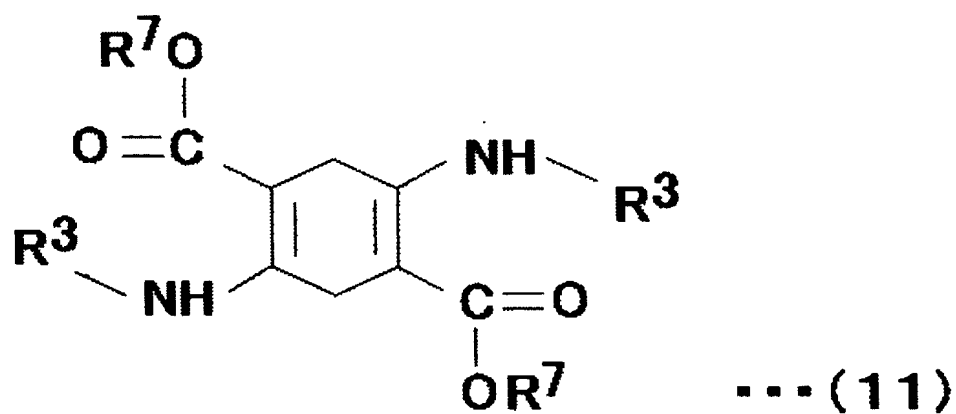
(ただし、式(9)における R^3 は、前記請求項1における R^3 と同様の意味を示す。)

[化10]



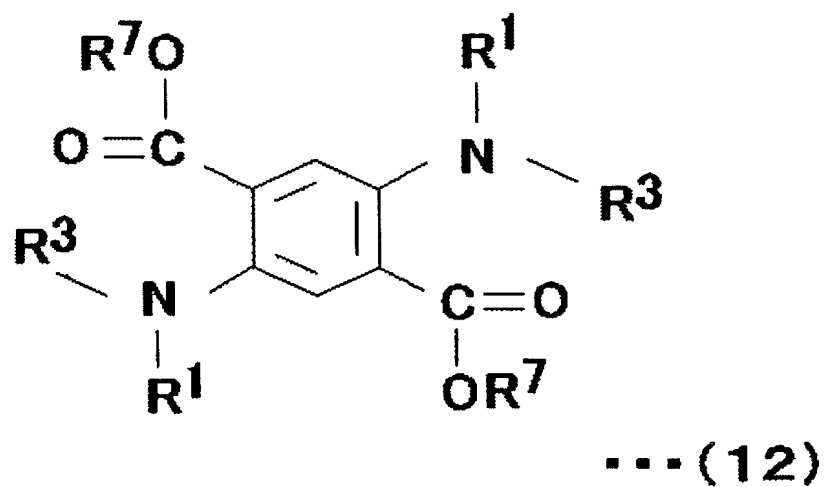
(ただし、式(10)における二個の R^7 は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

[化11]



(ただし、式(11)における R^3 および R^7 は、前記と同様の意味を示す。)

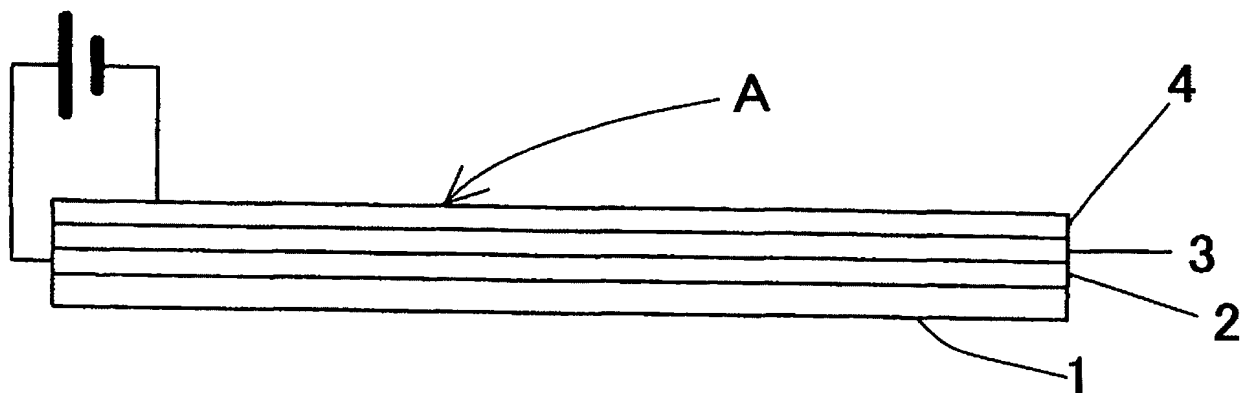
[化12]



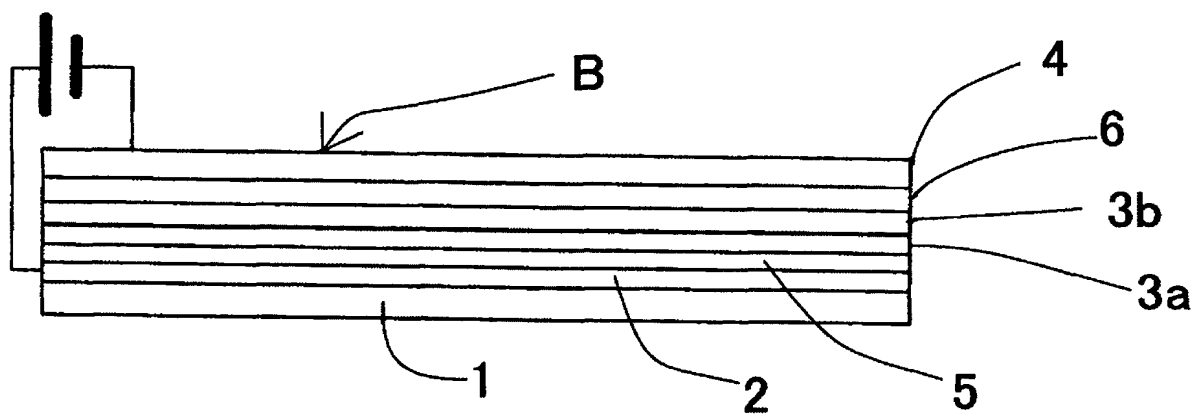
(ただし、式(12)における R^1 は、前記請求項1における R^1 と同様の意味を示し、前記二つの R^1 は、ともに水素原子であることはない。また、式(12)における R^3 および R^7 は、前記と同様の意味を示す。)

- [3] 一対の電極間に、前記式(1)で示される白色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子。

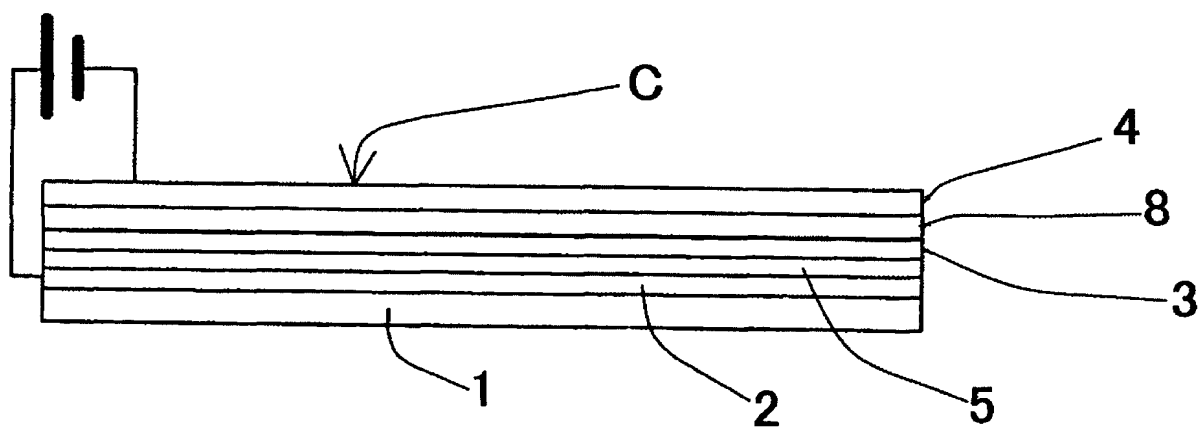
[図1]



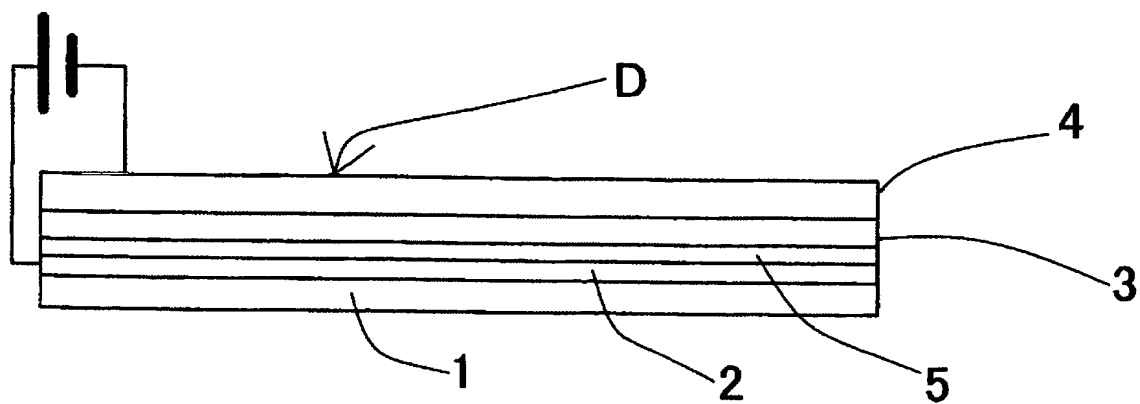
[図2]



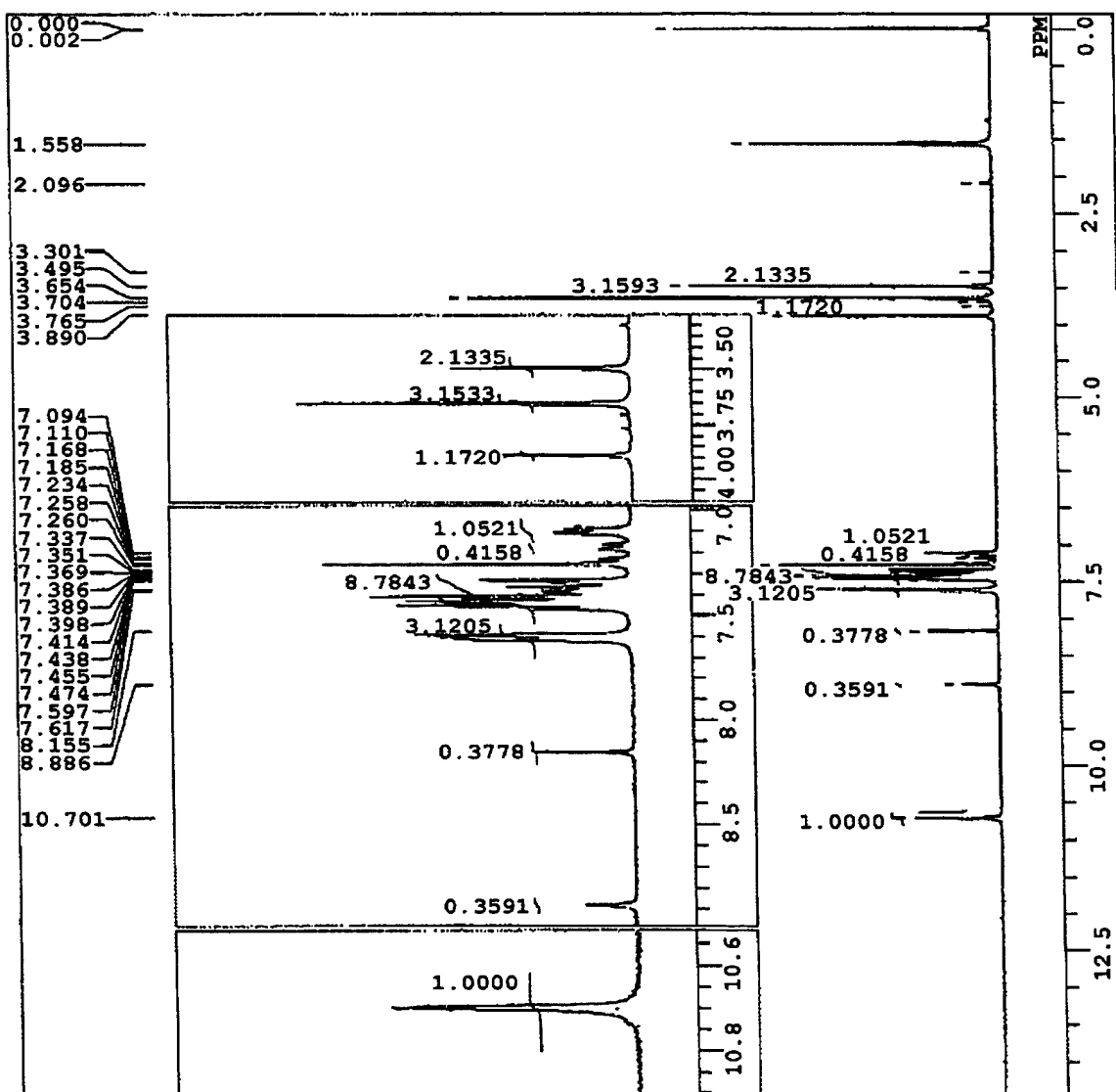
[図3]



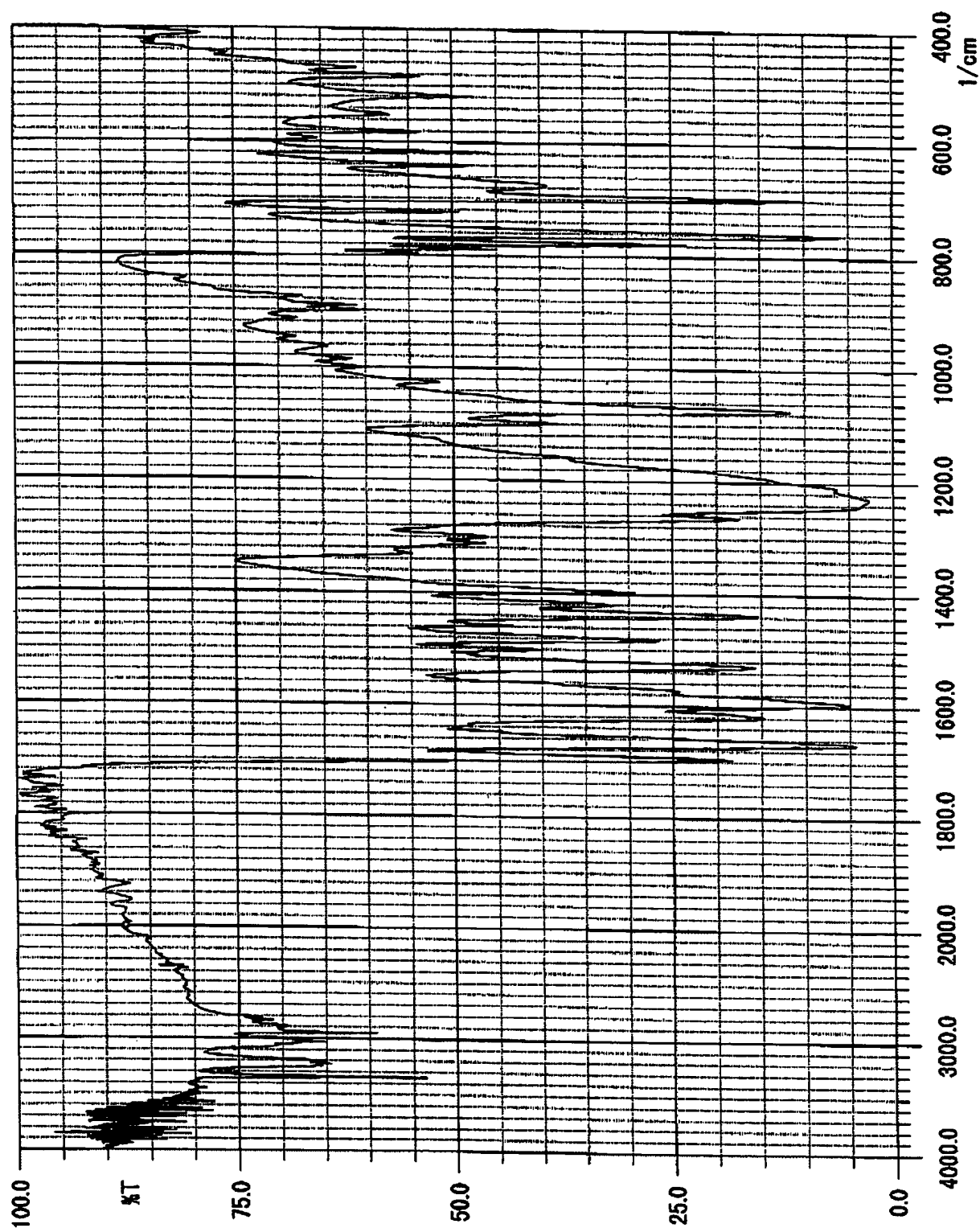
[図4]



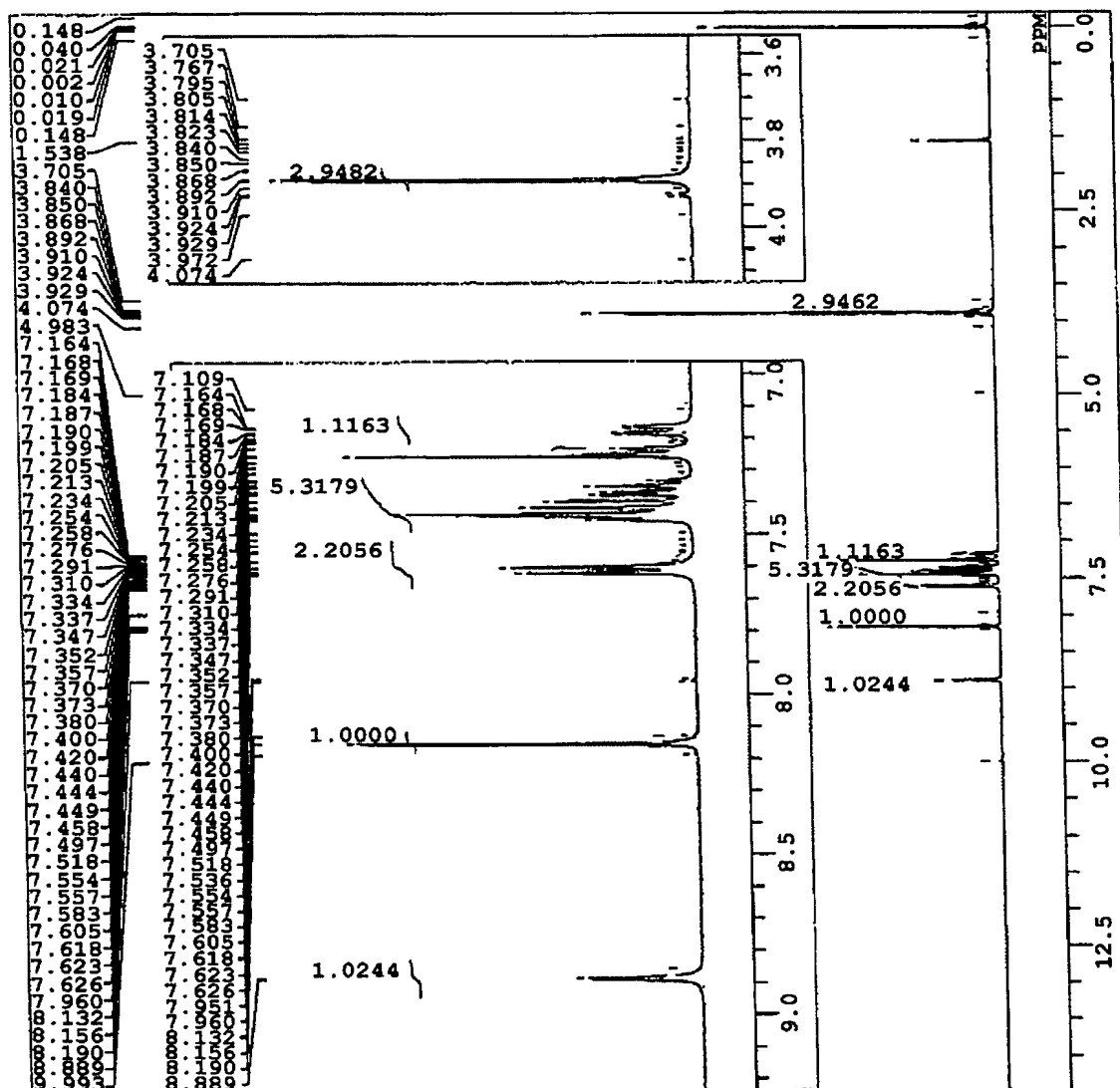
[図5]



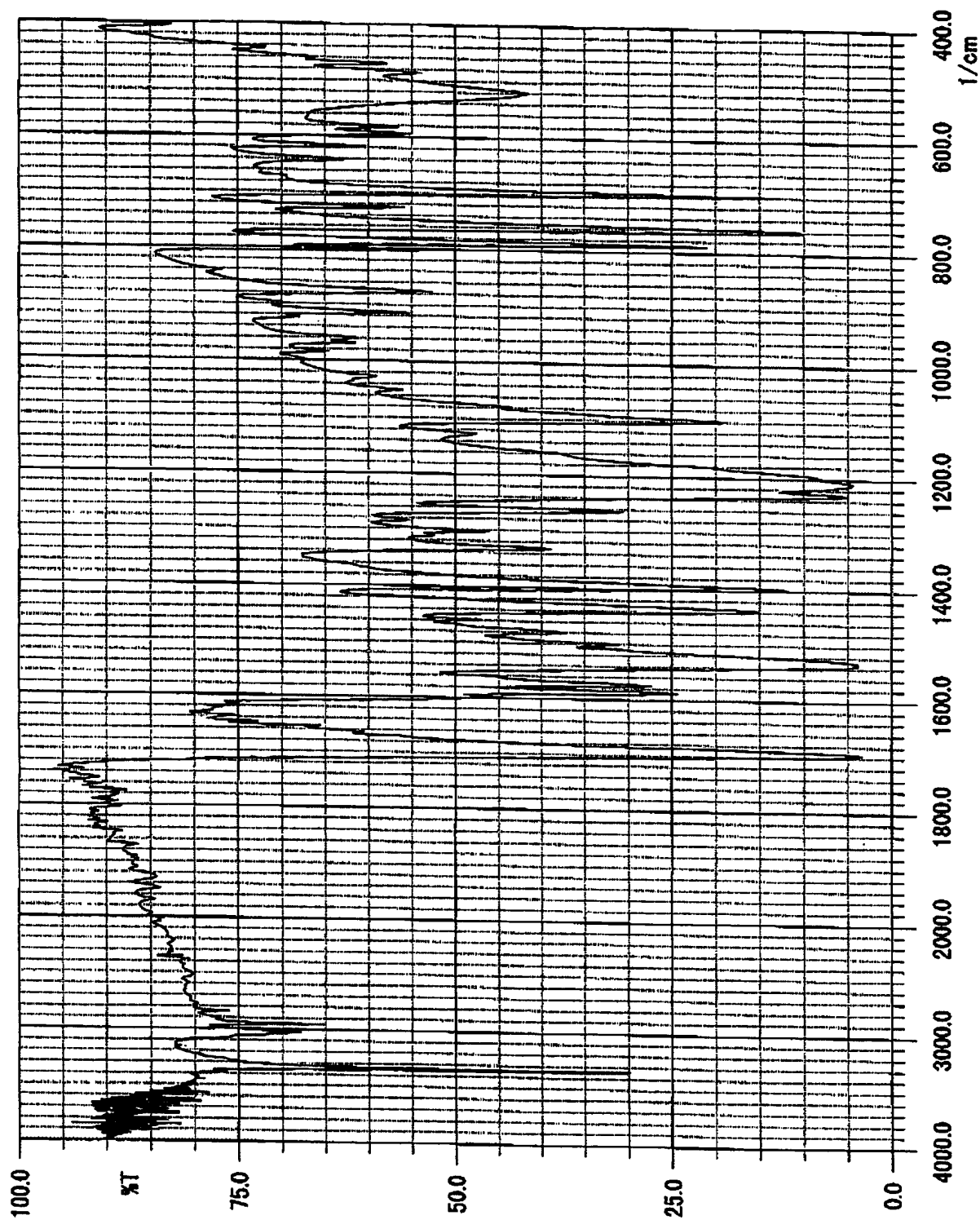
[図6]



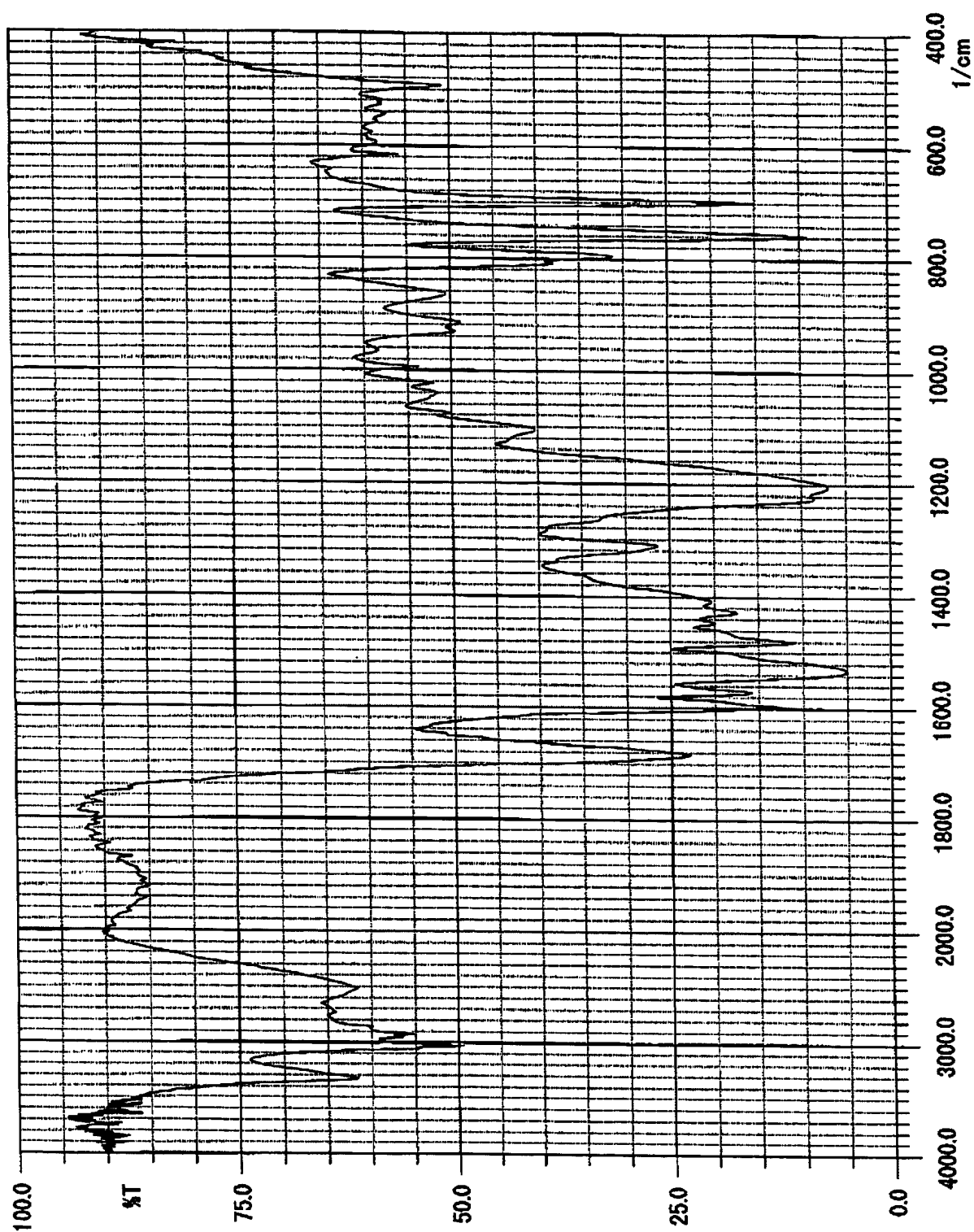
[図7]



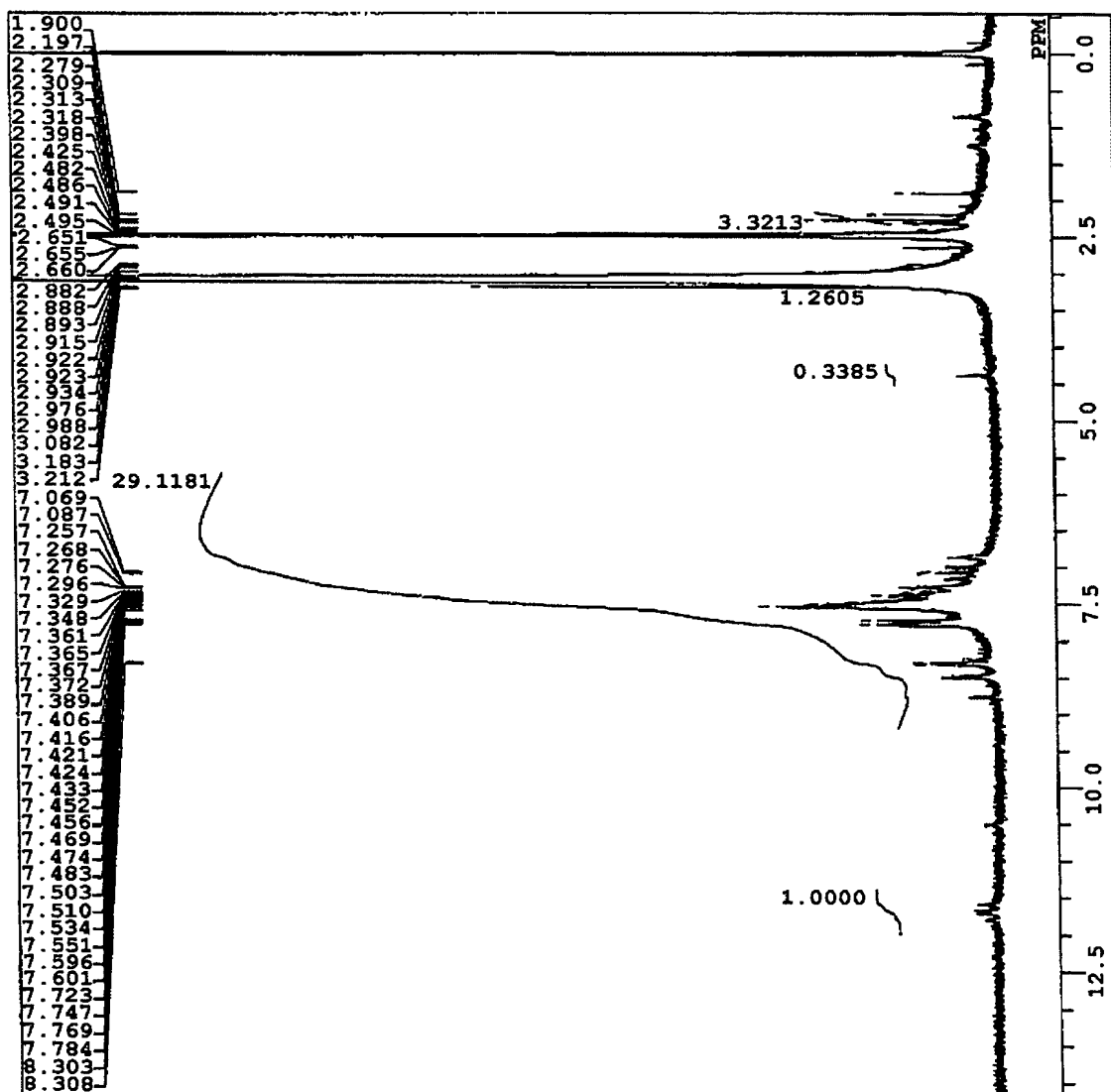
[図8]



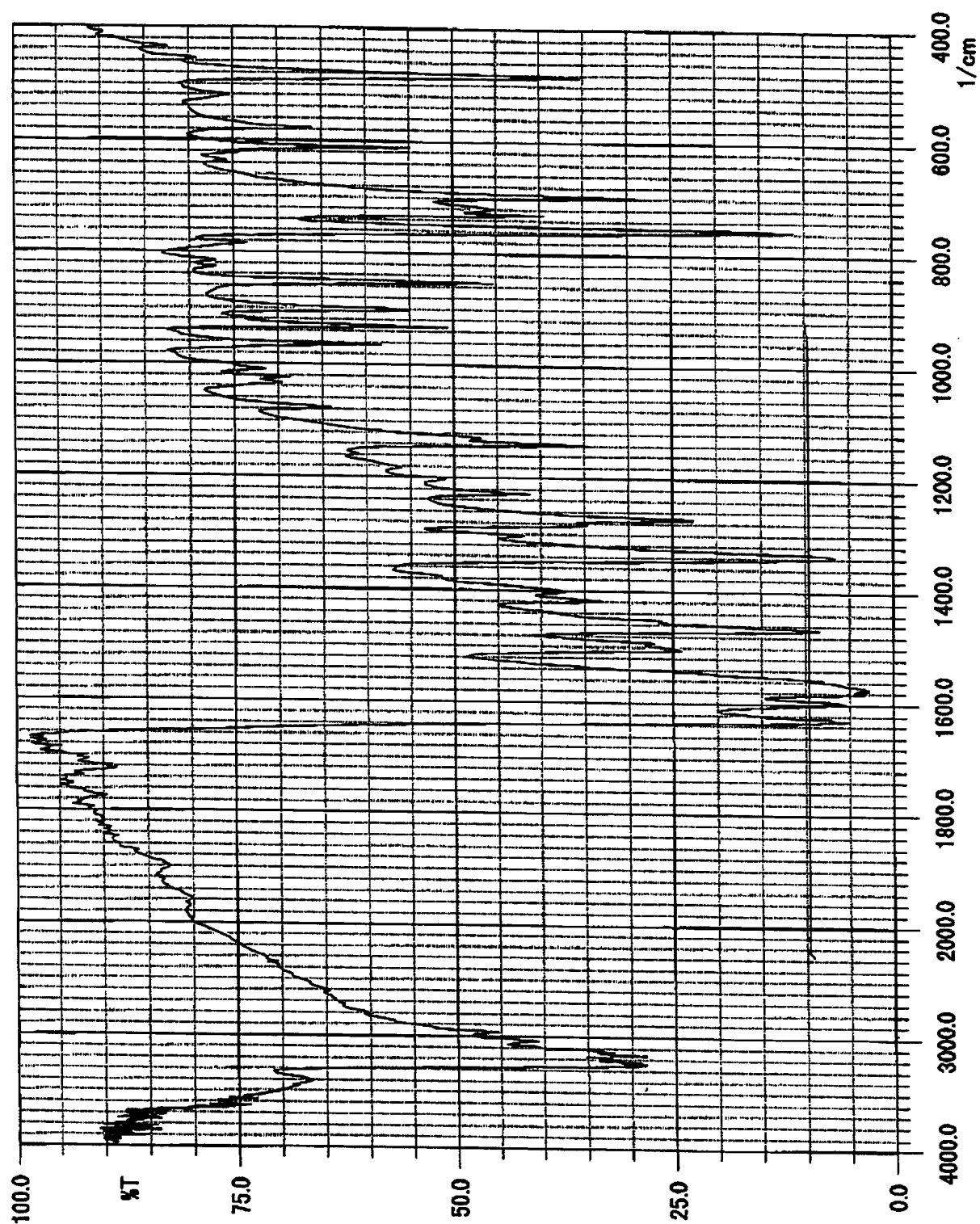
[図9]



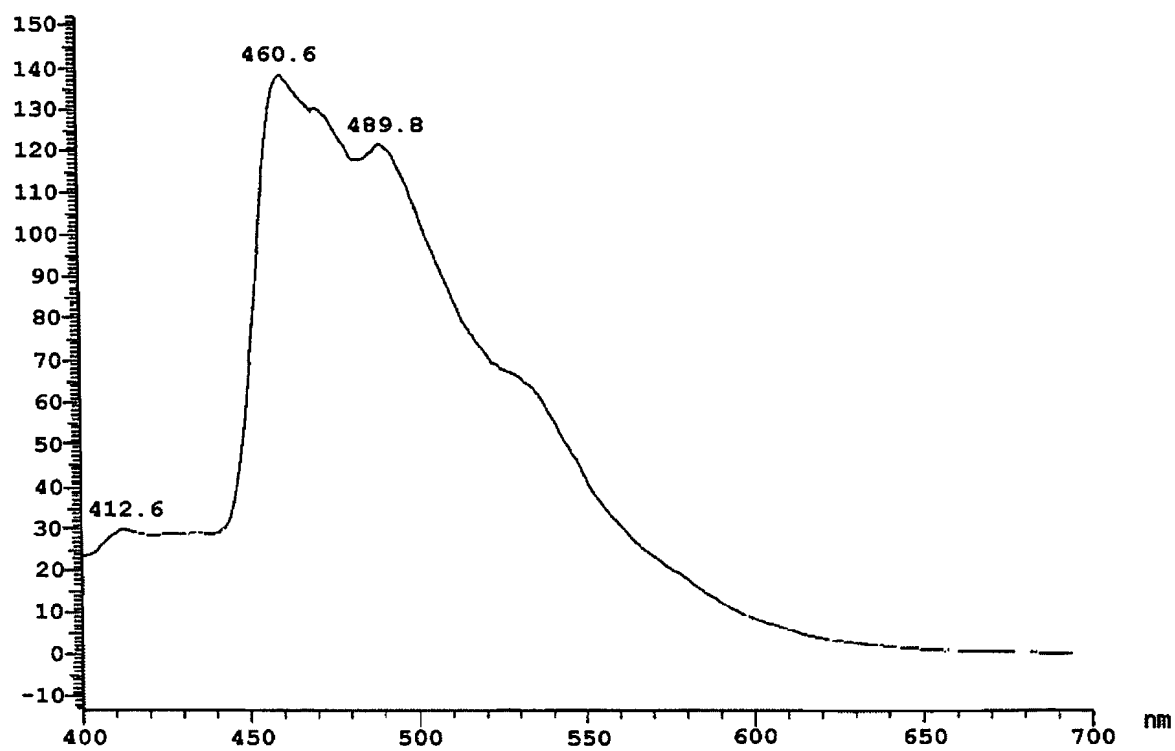
[図10]



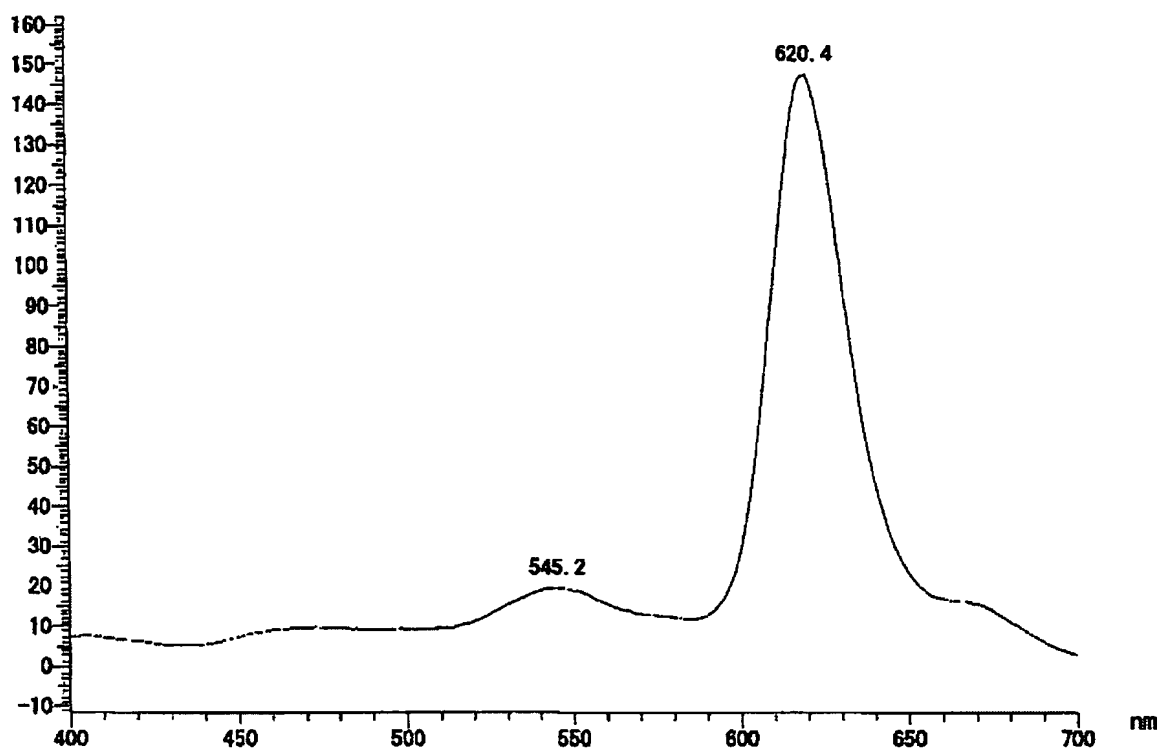
[図11]



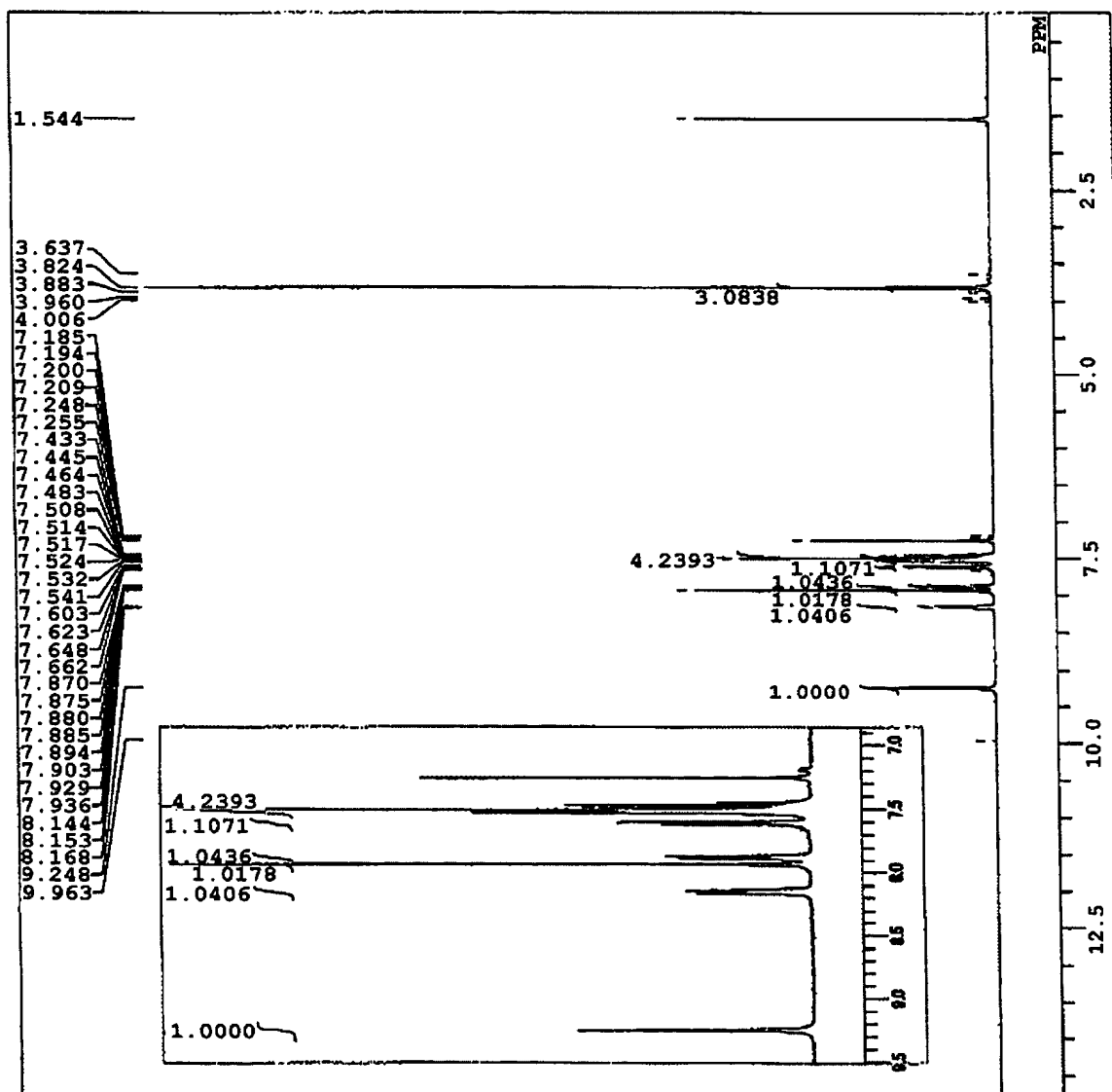
[図12]



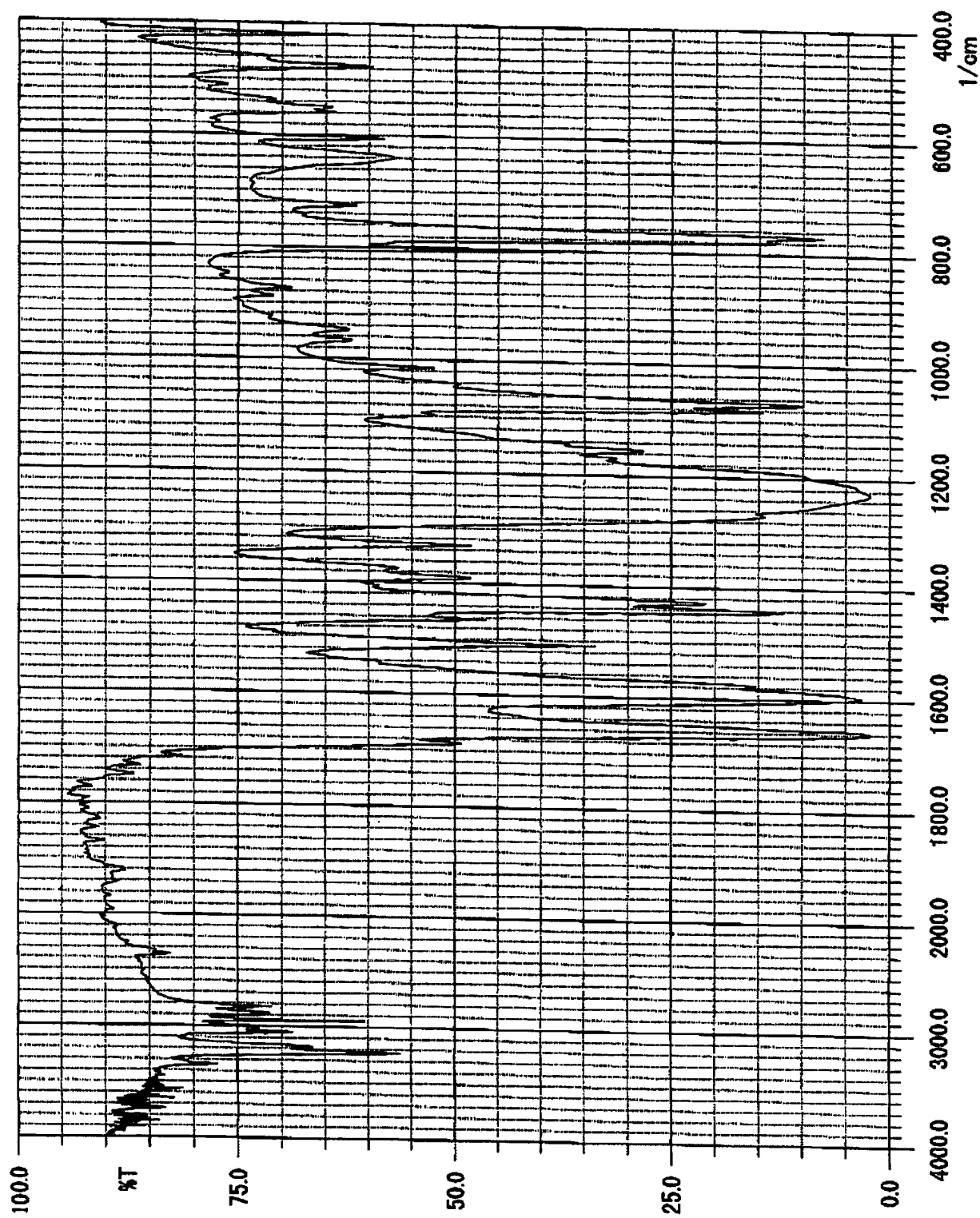
[図13]



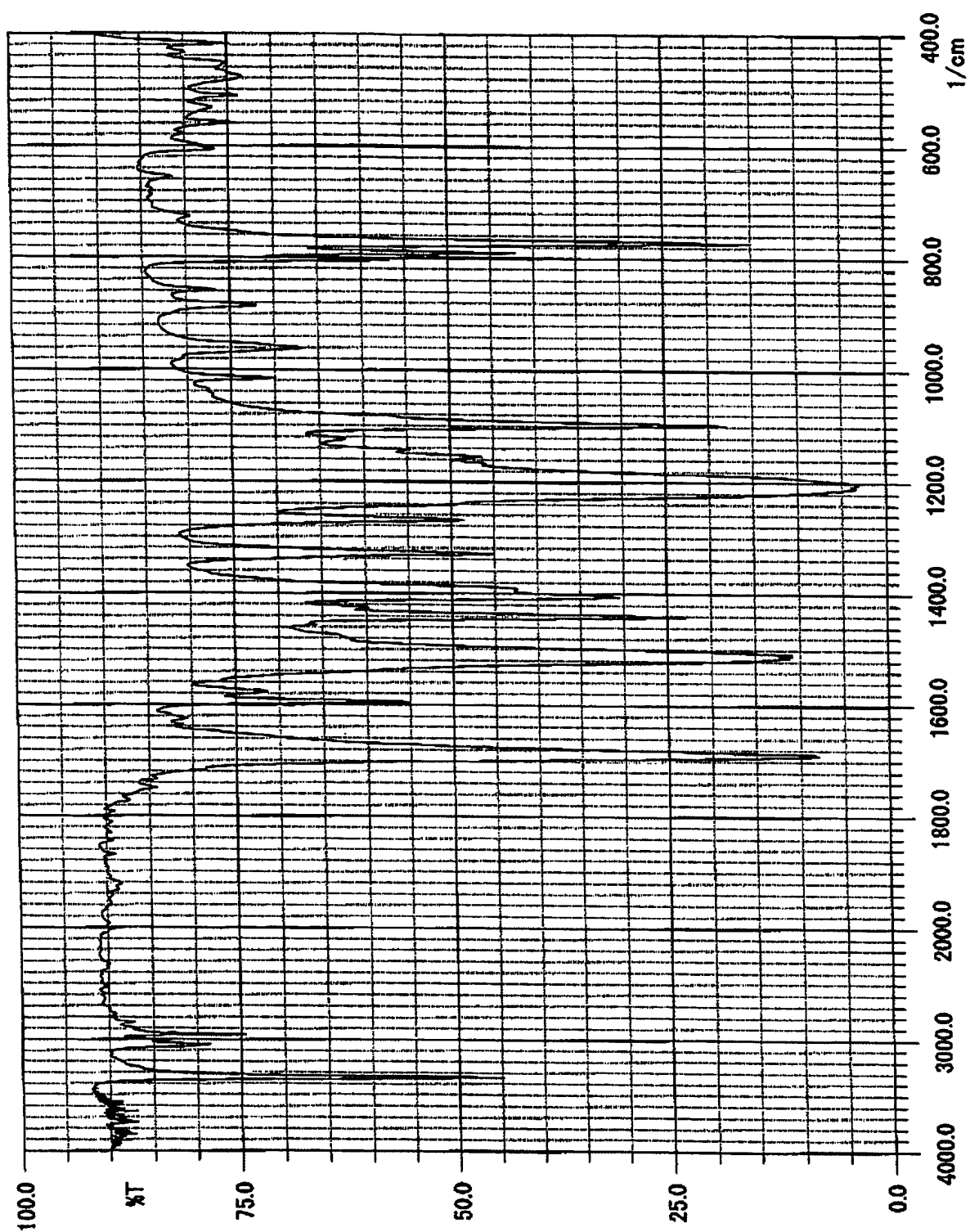
[図14]



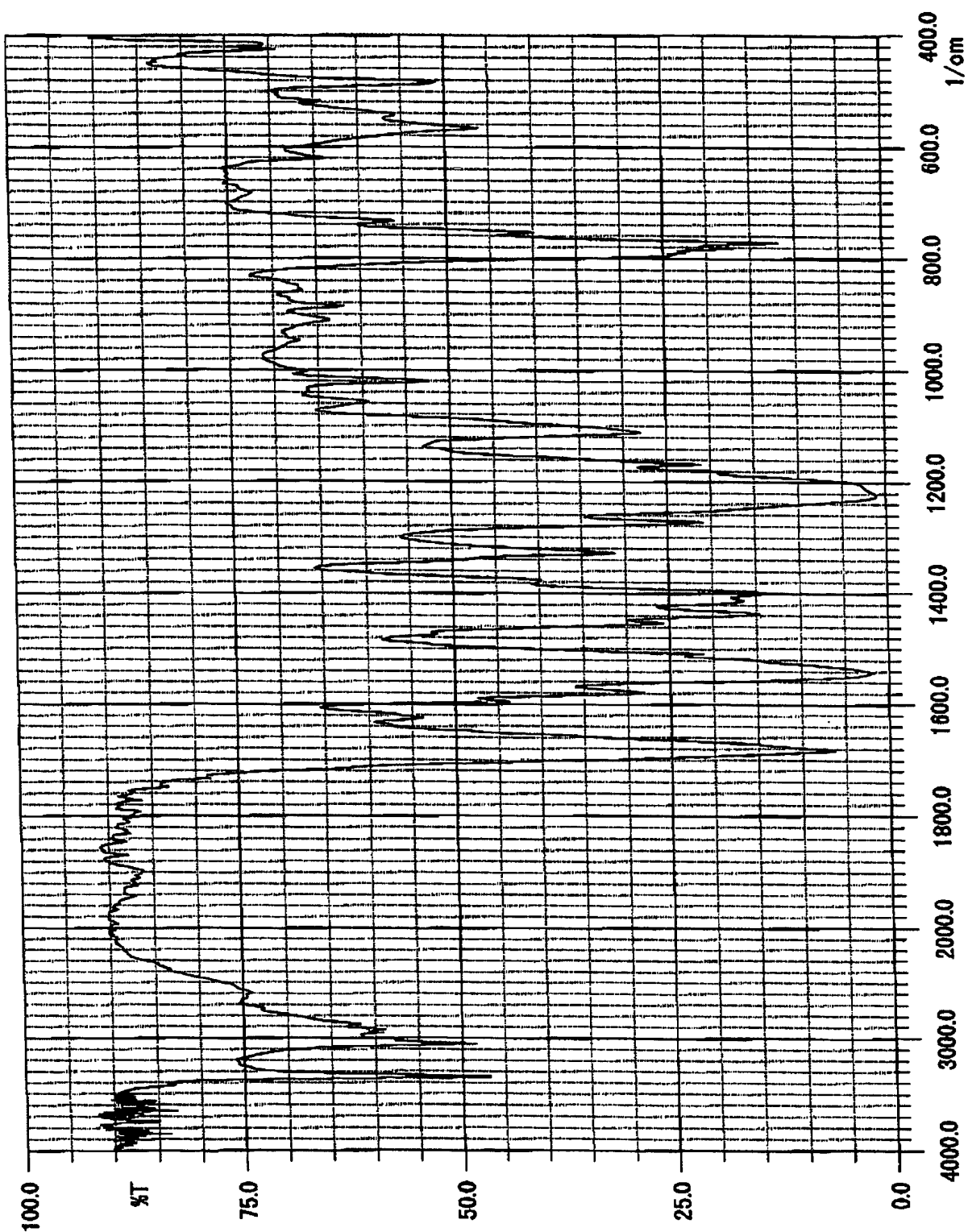
[図15]



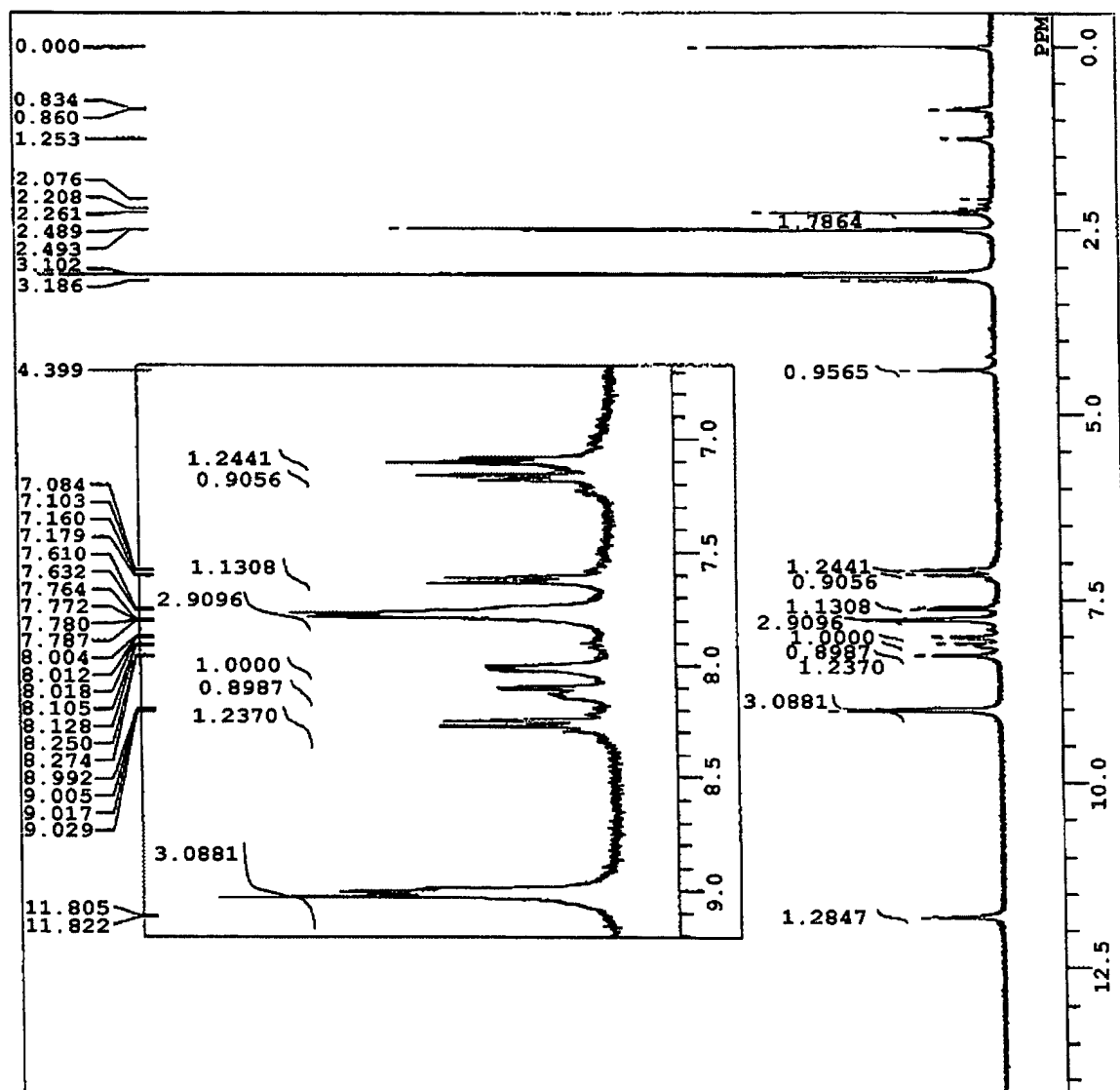
[図16]



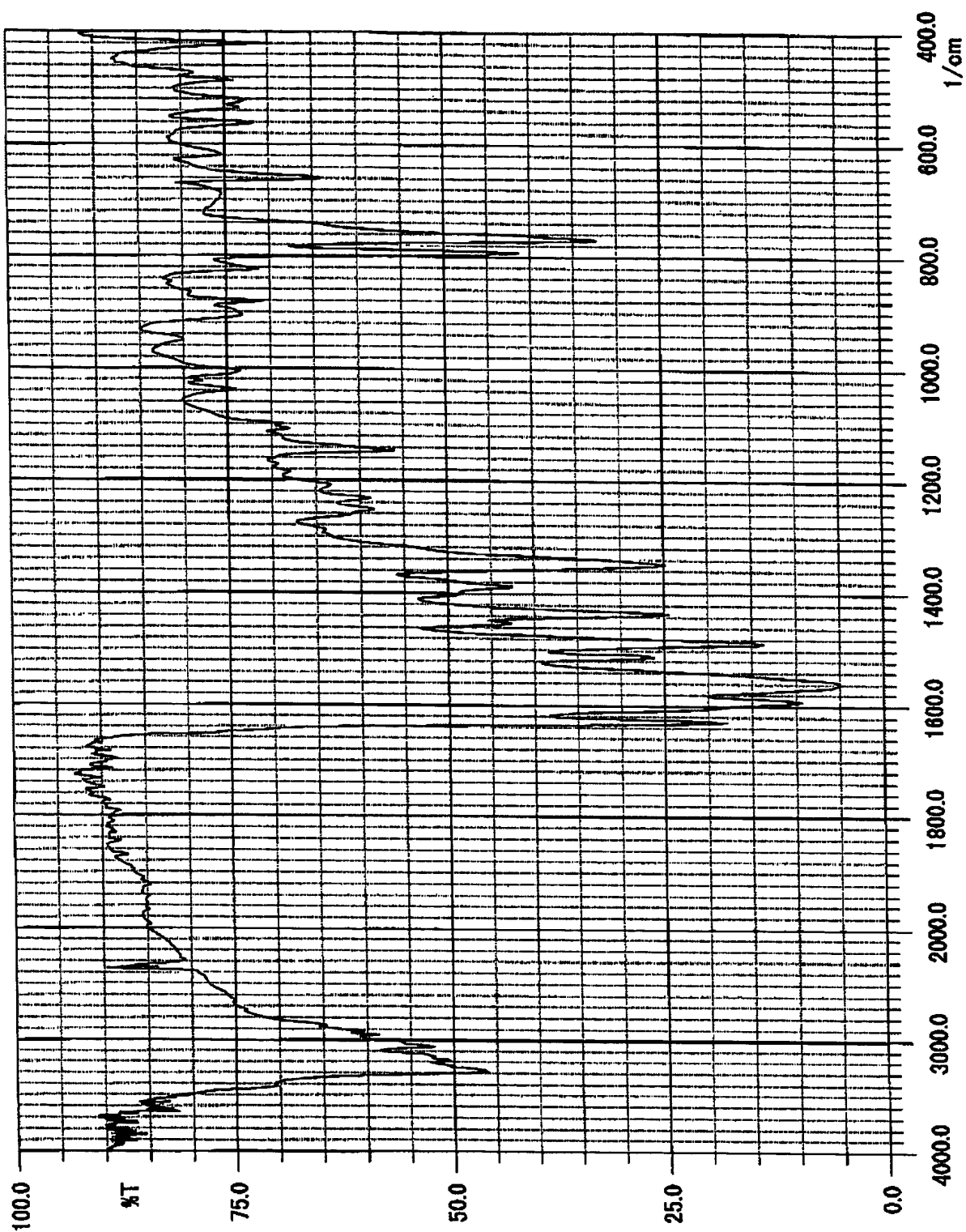
[図17]



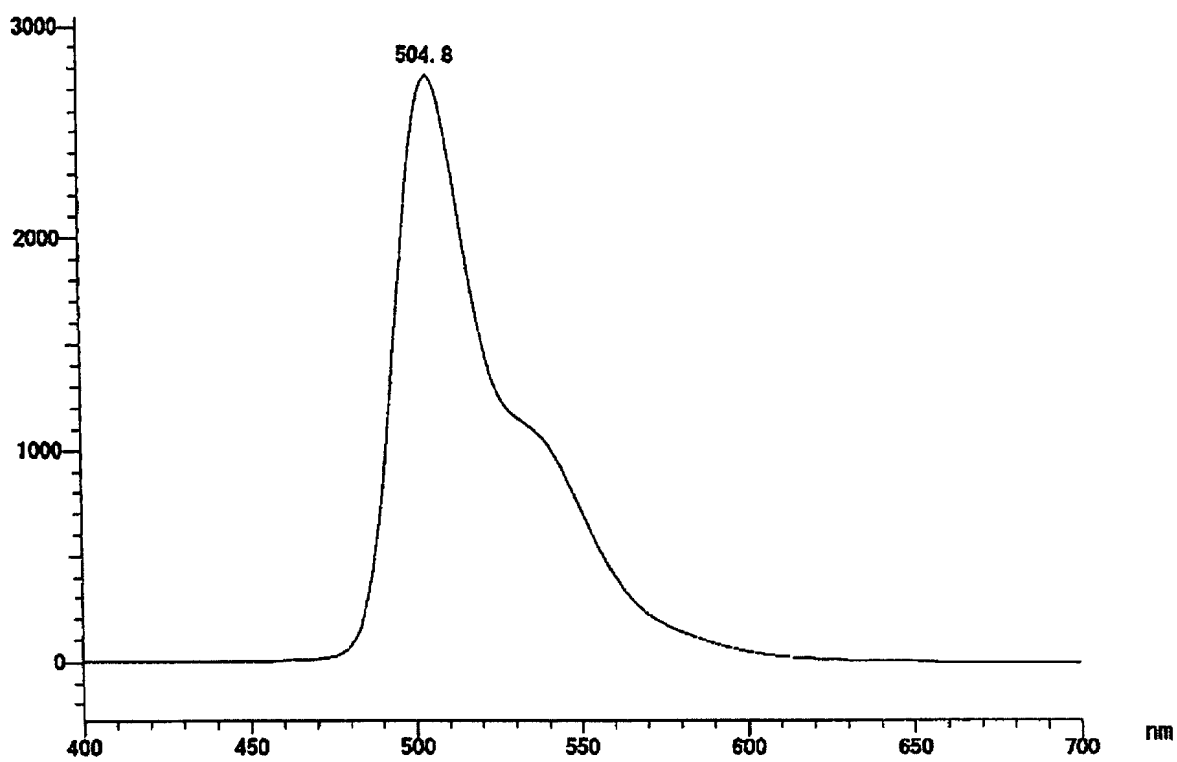
[図18]



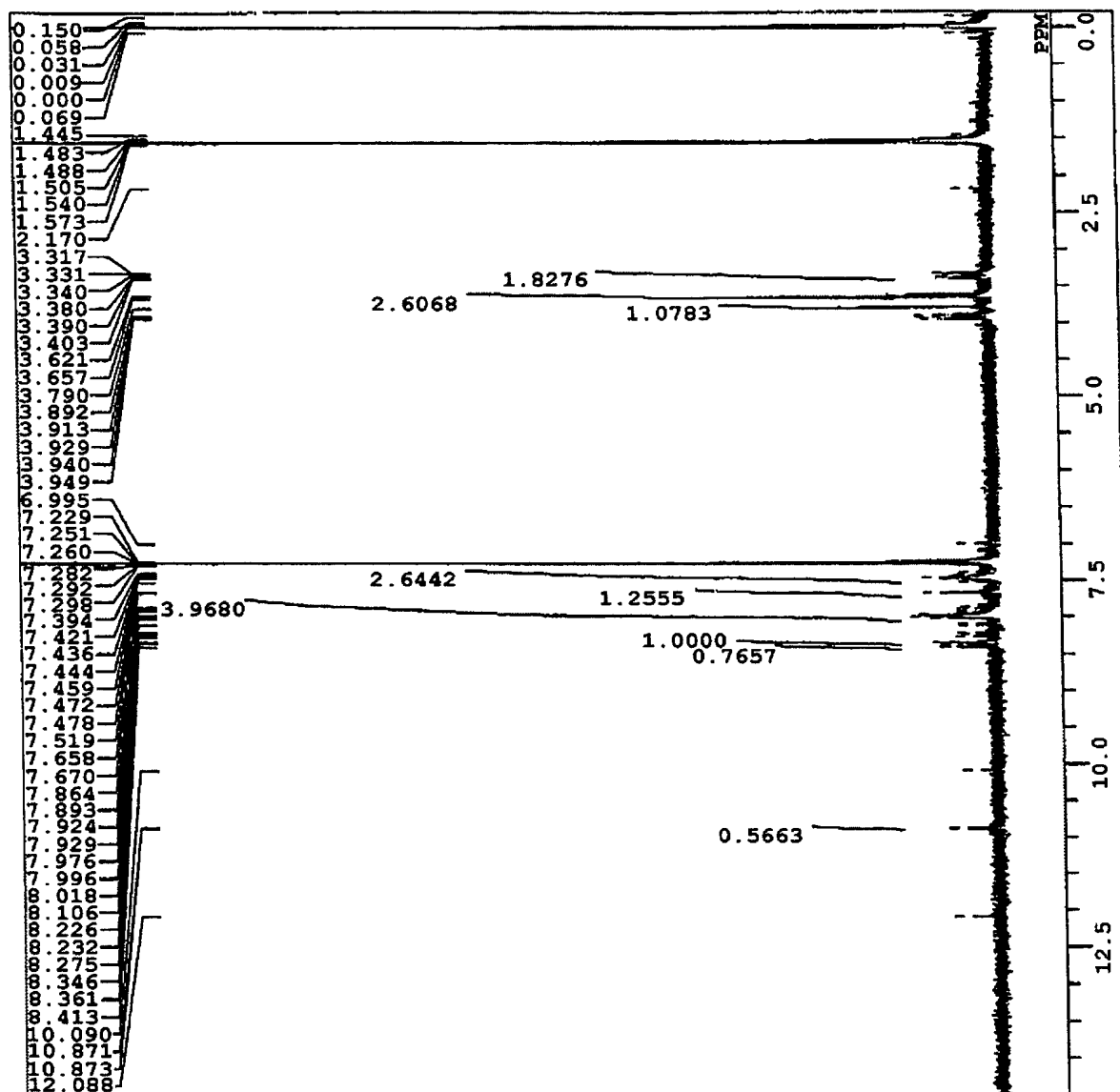
[図19]



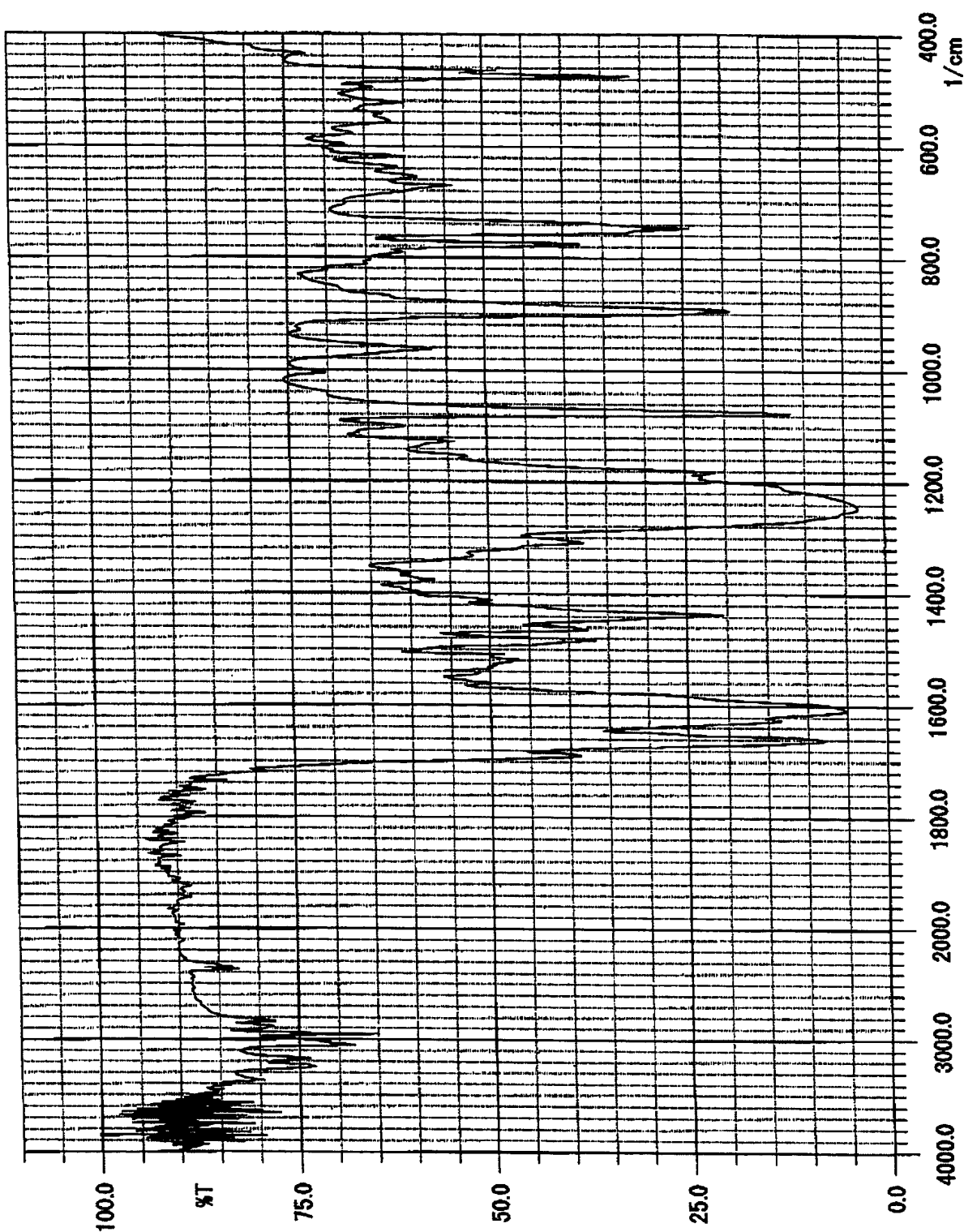
[図20]



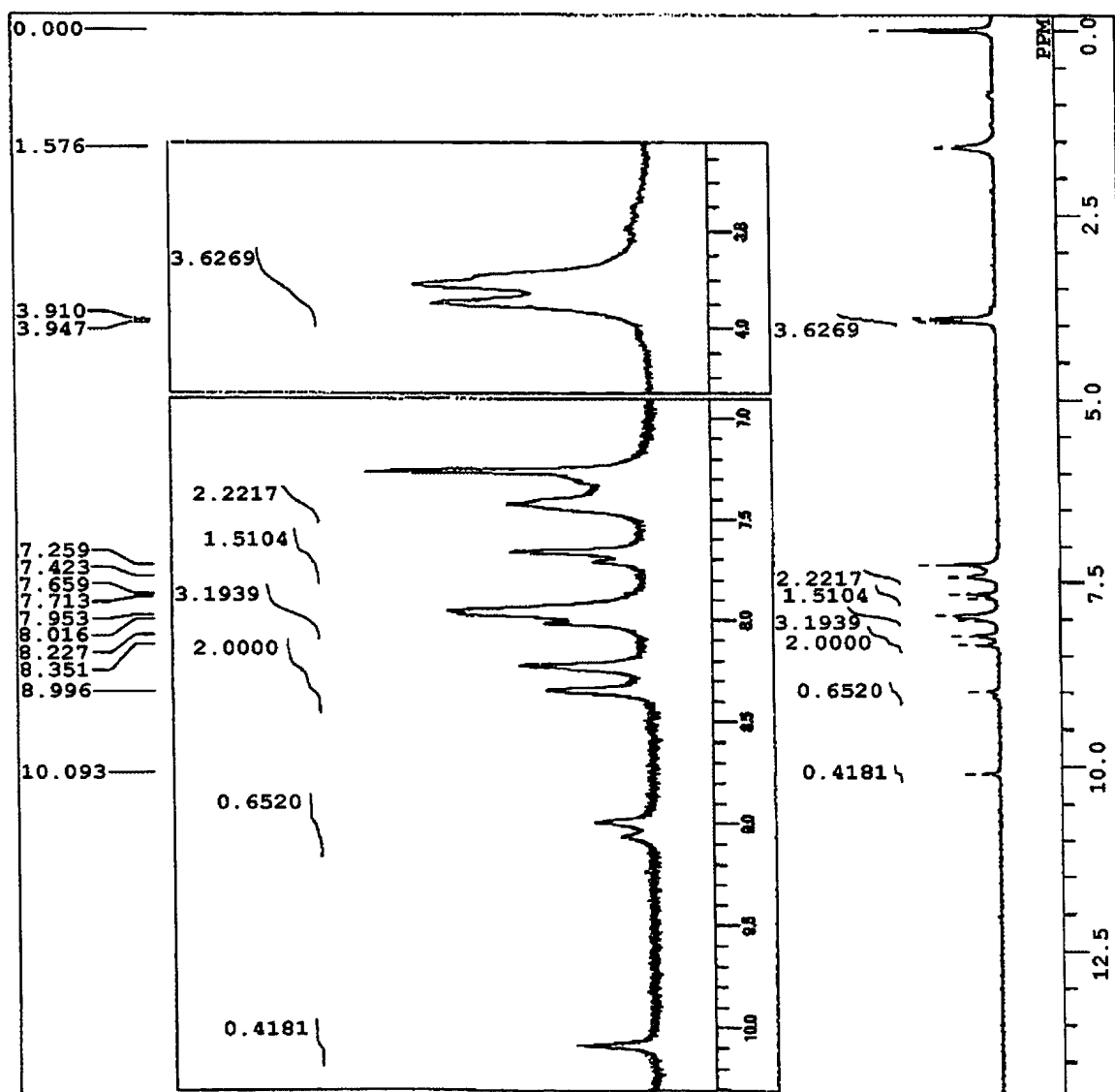
[図21]



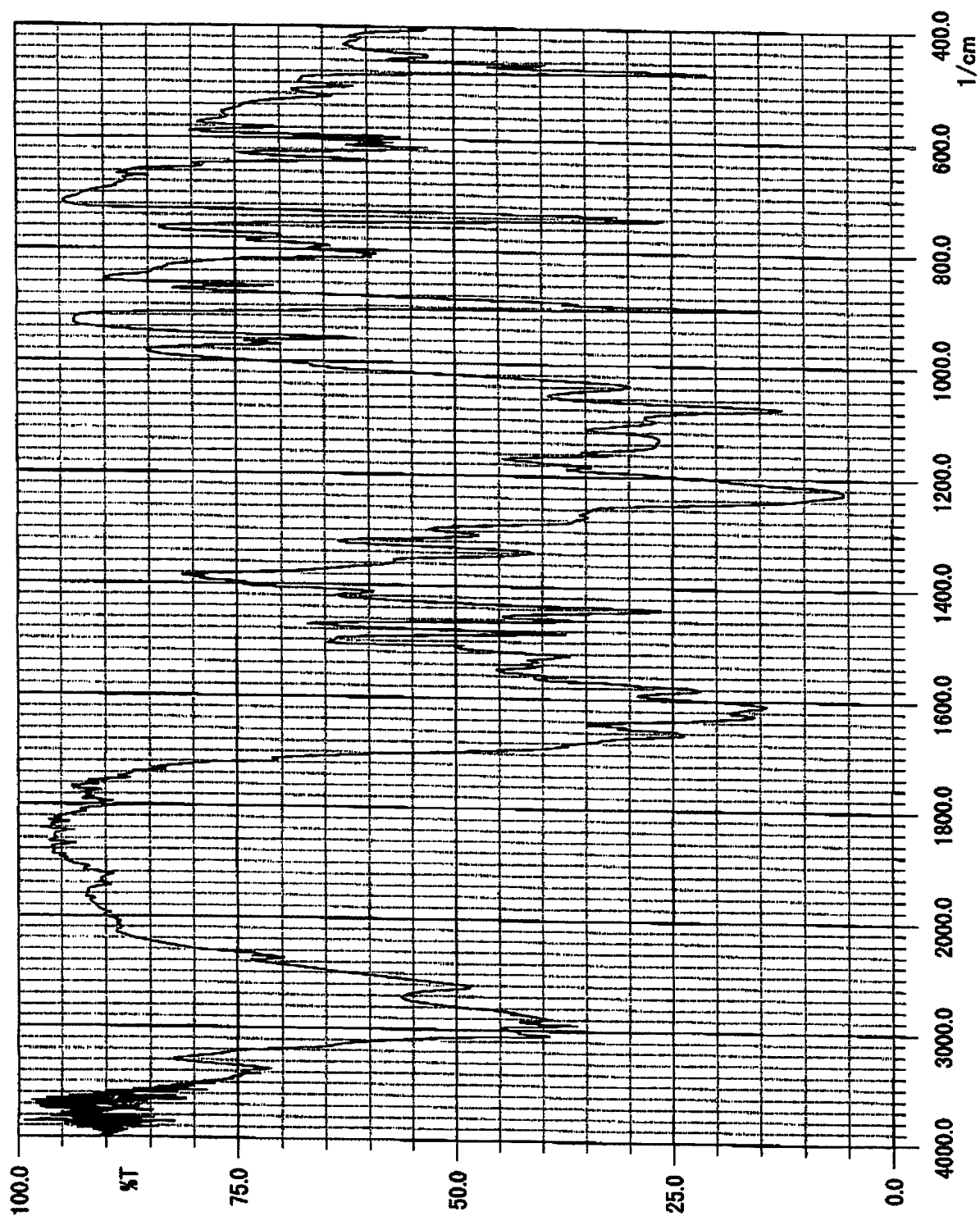
[図22]



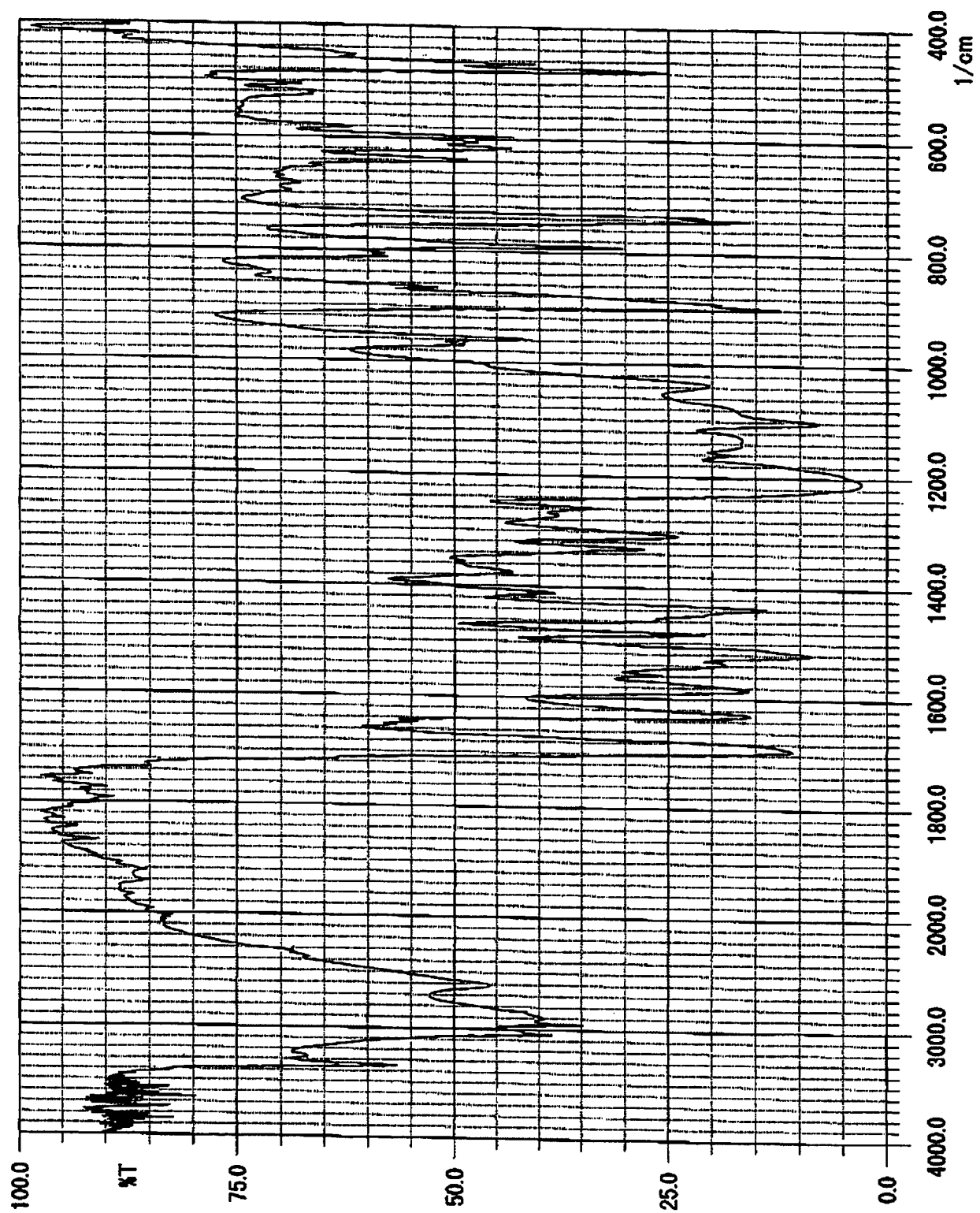
[図23]



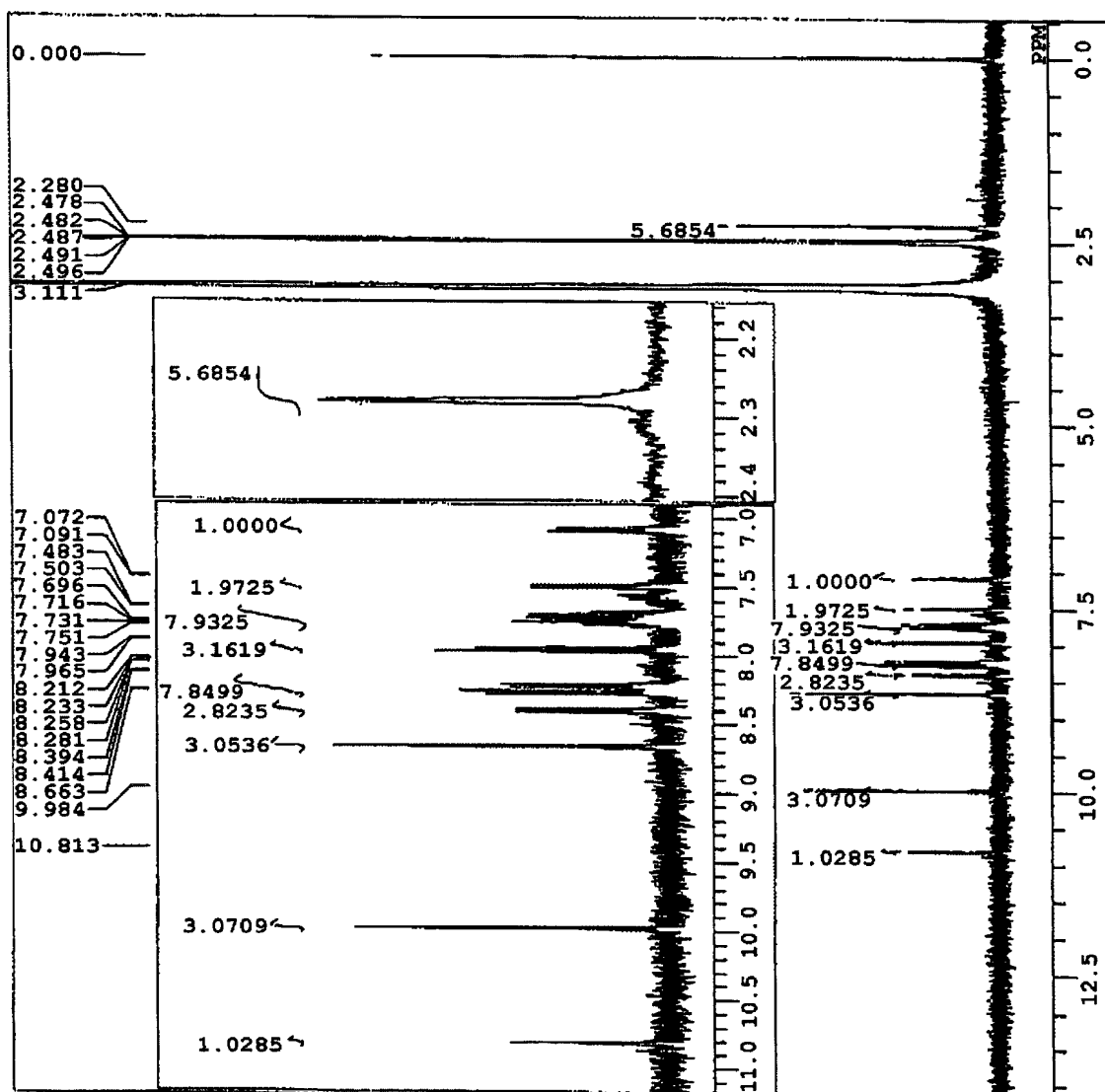
[図24]



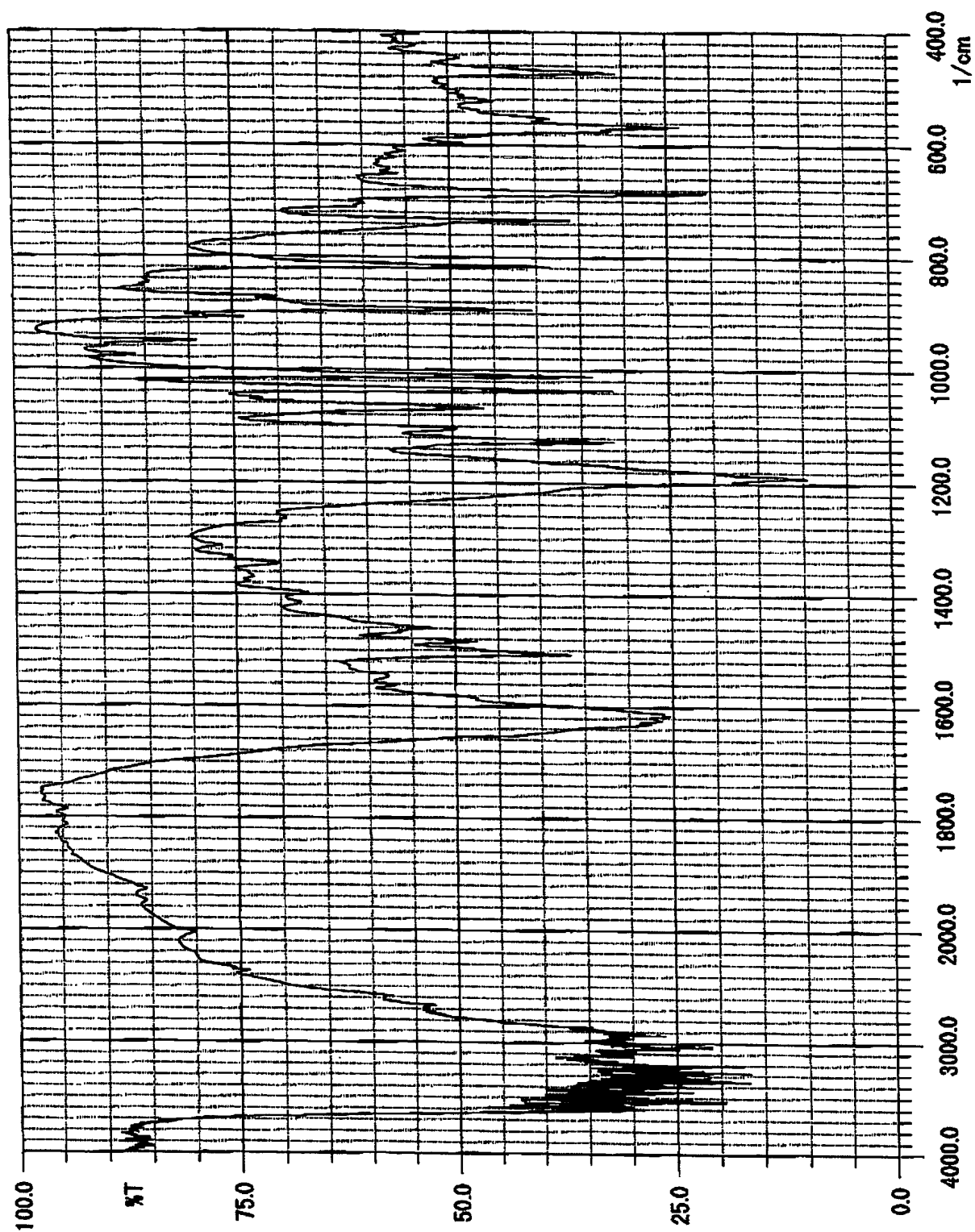
[図25]



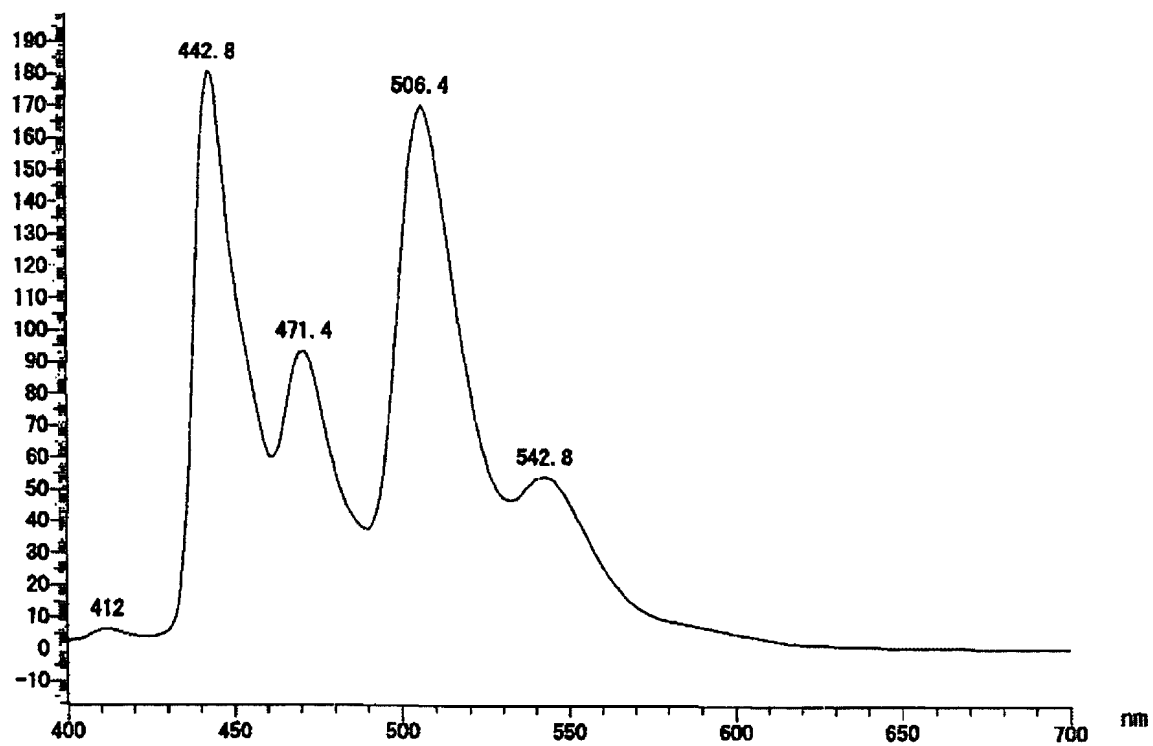
[図26]



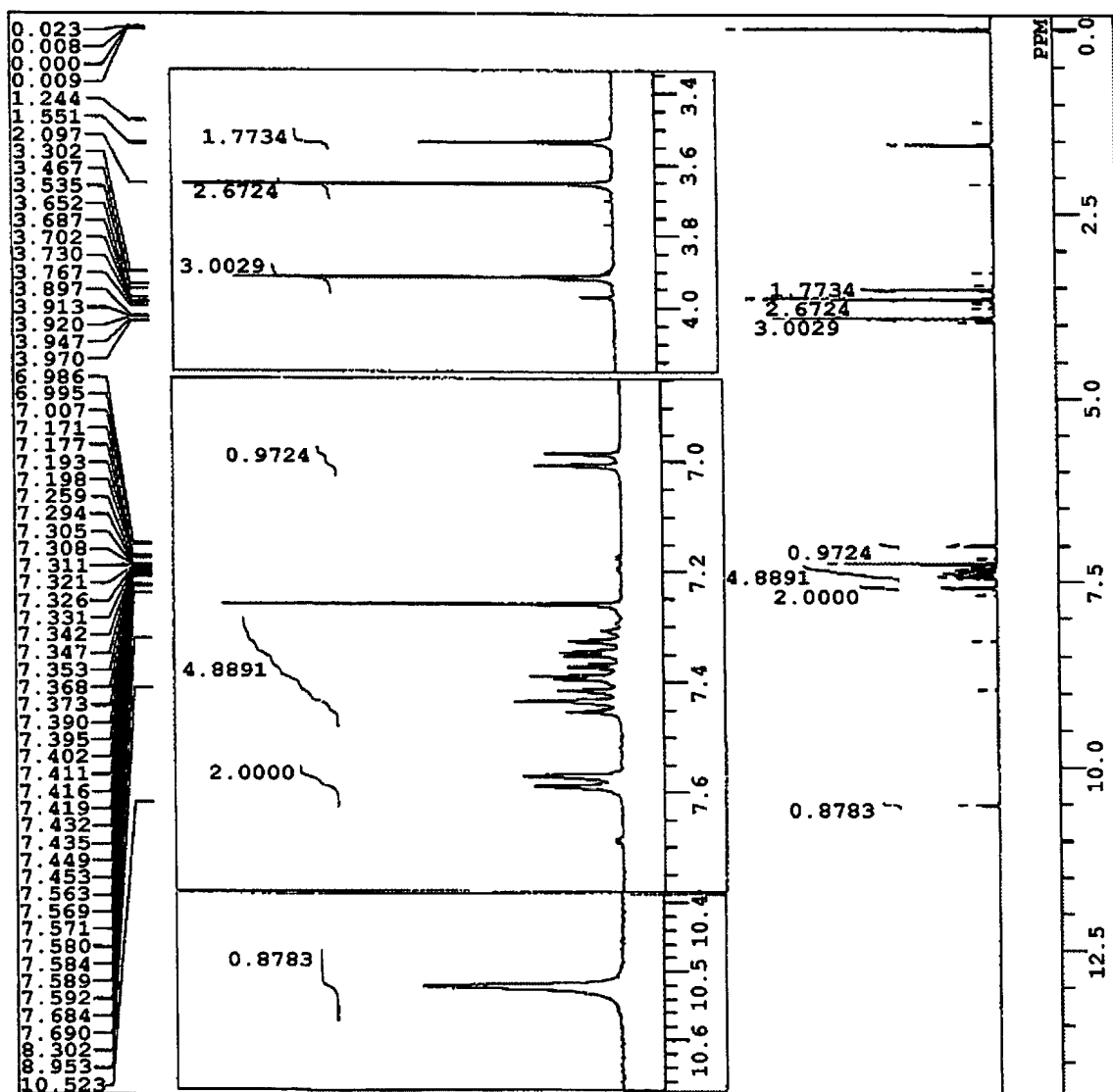
[図27]



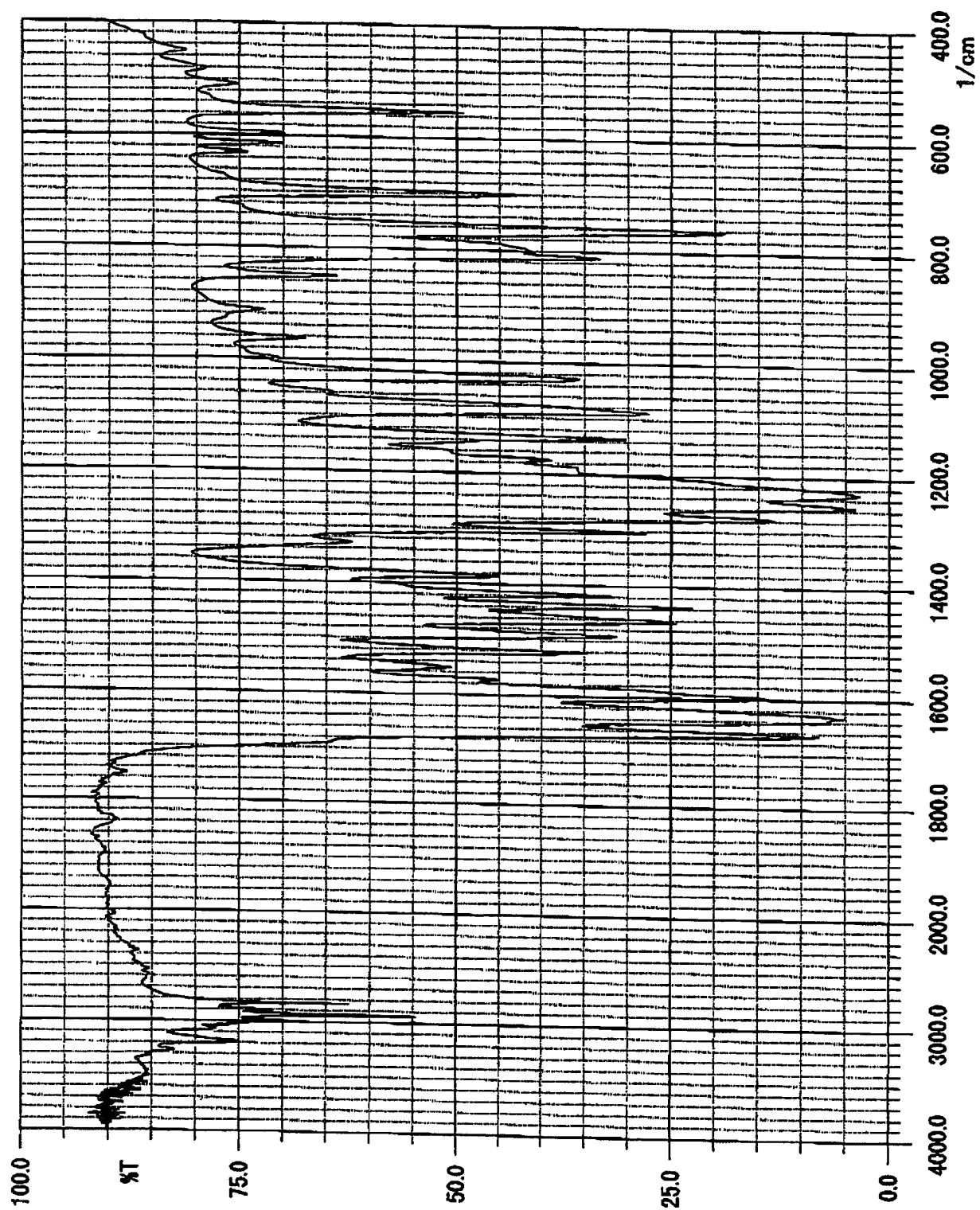
[図28]



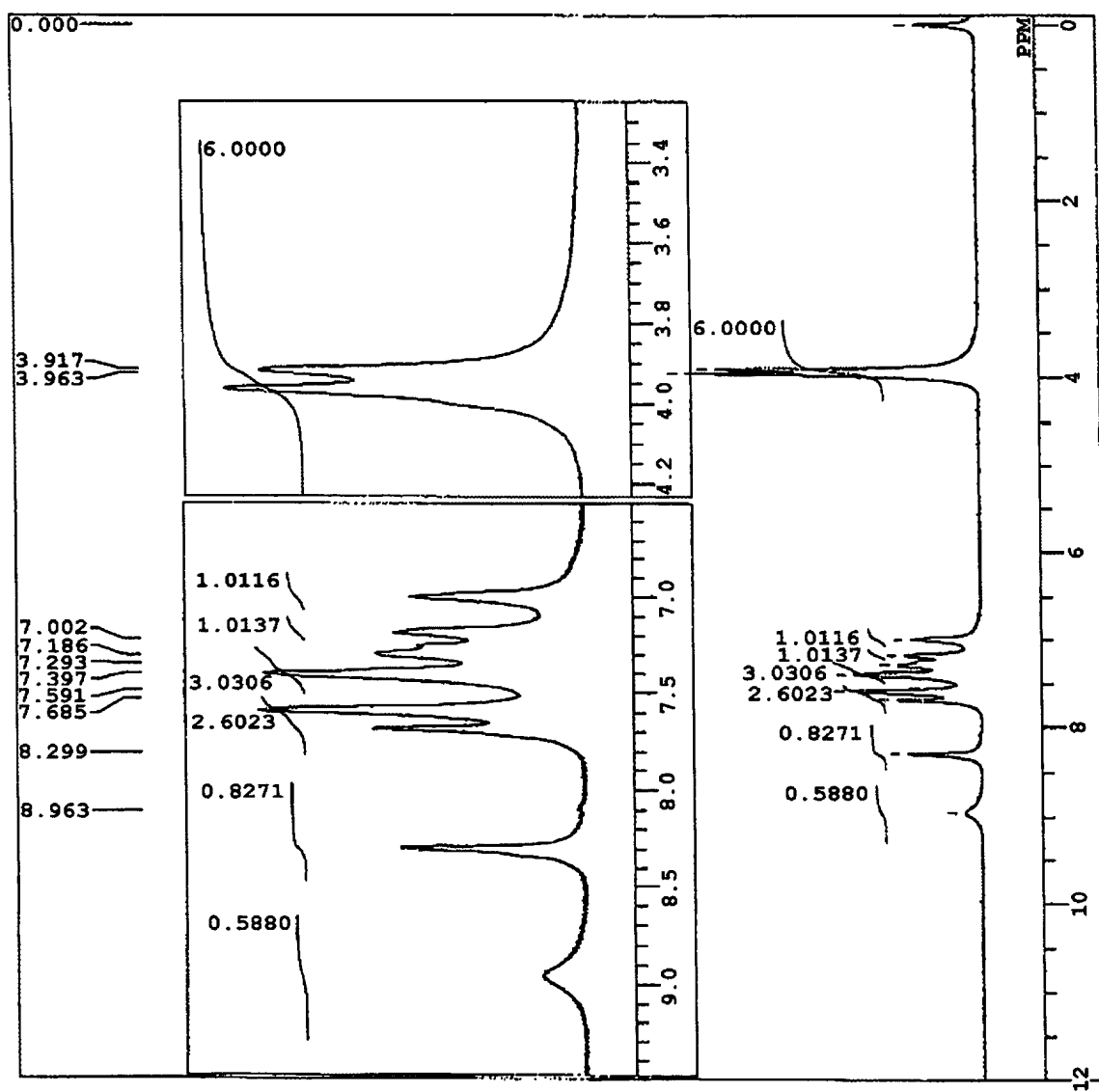
[図29]



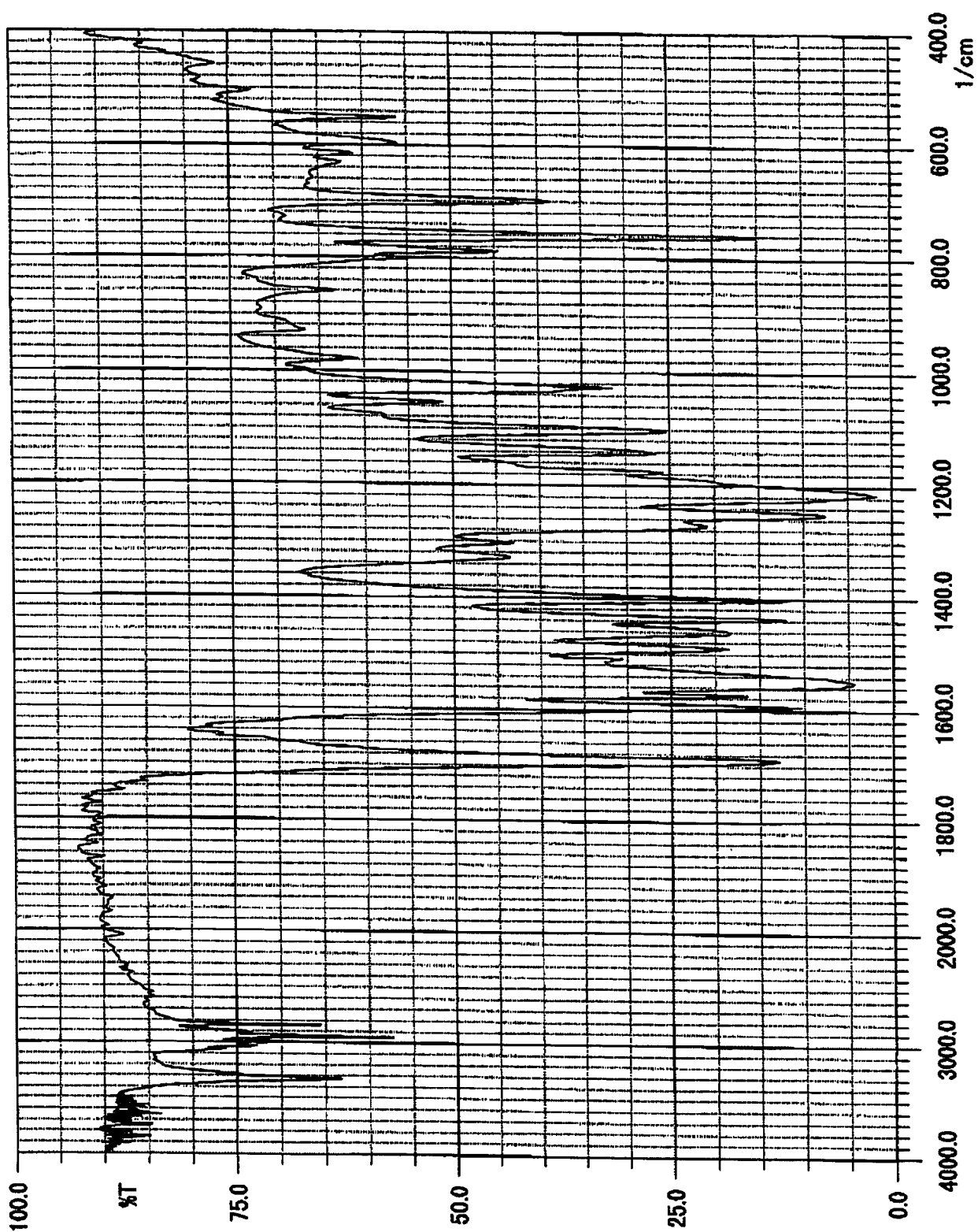
[図30]



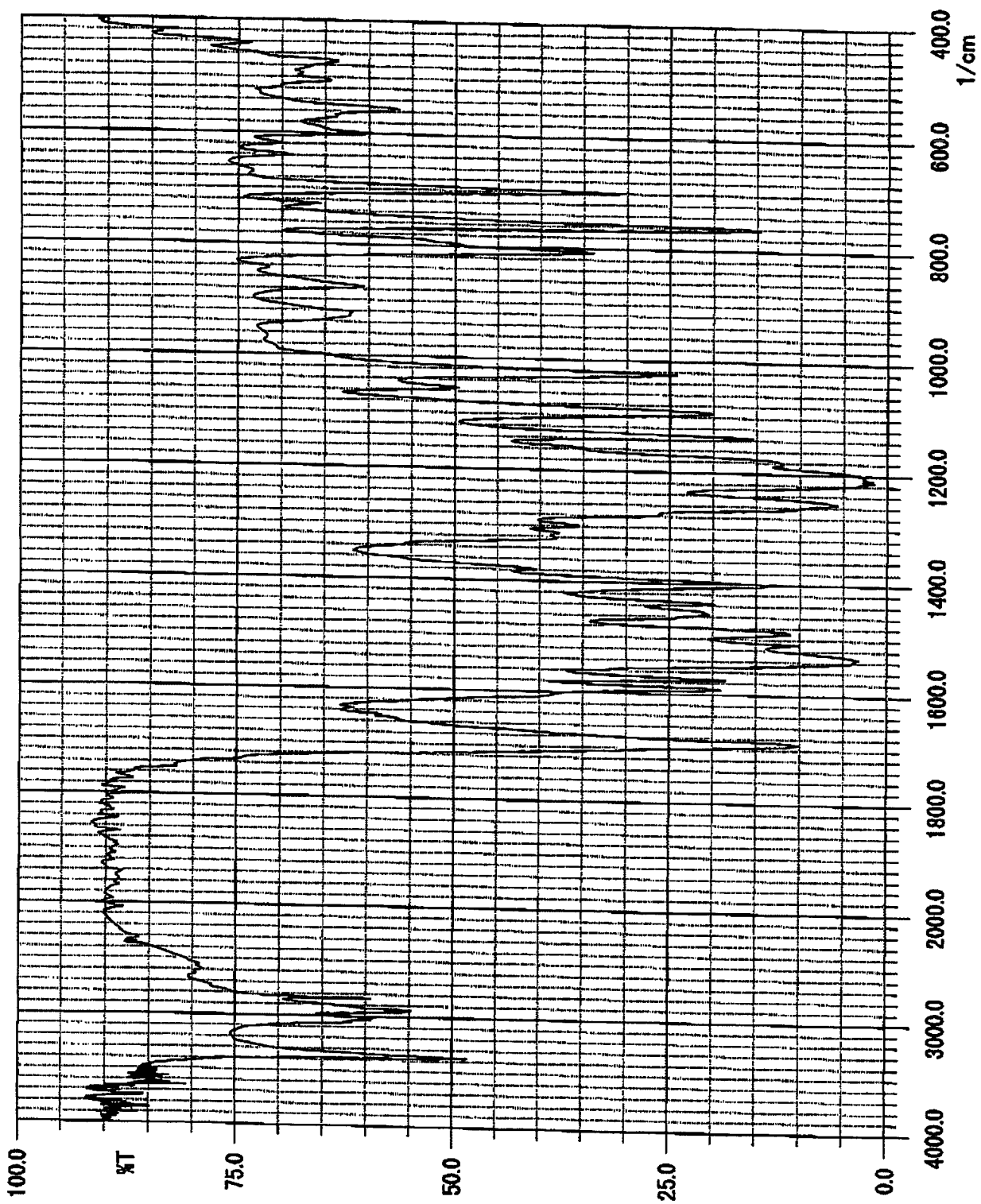
[図31]



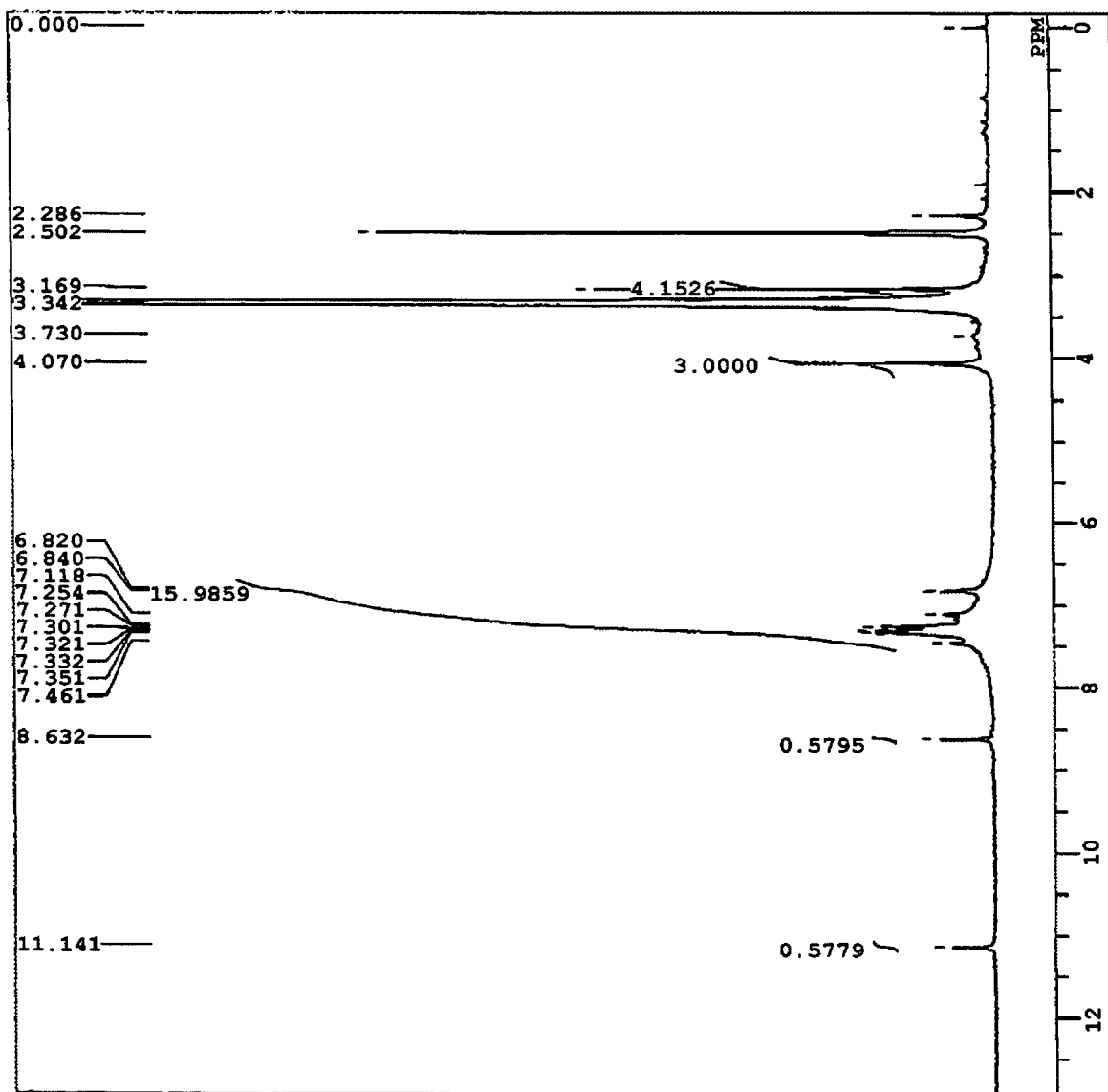
[図32]



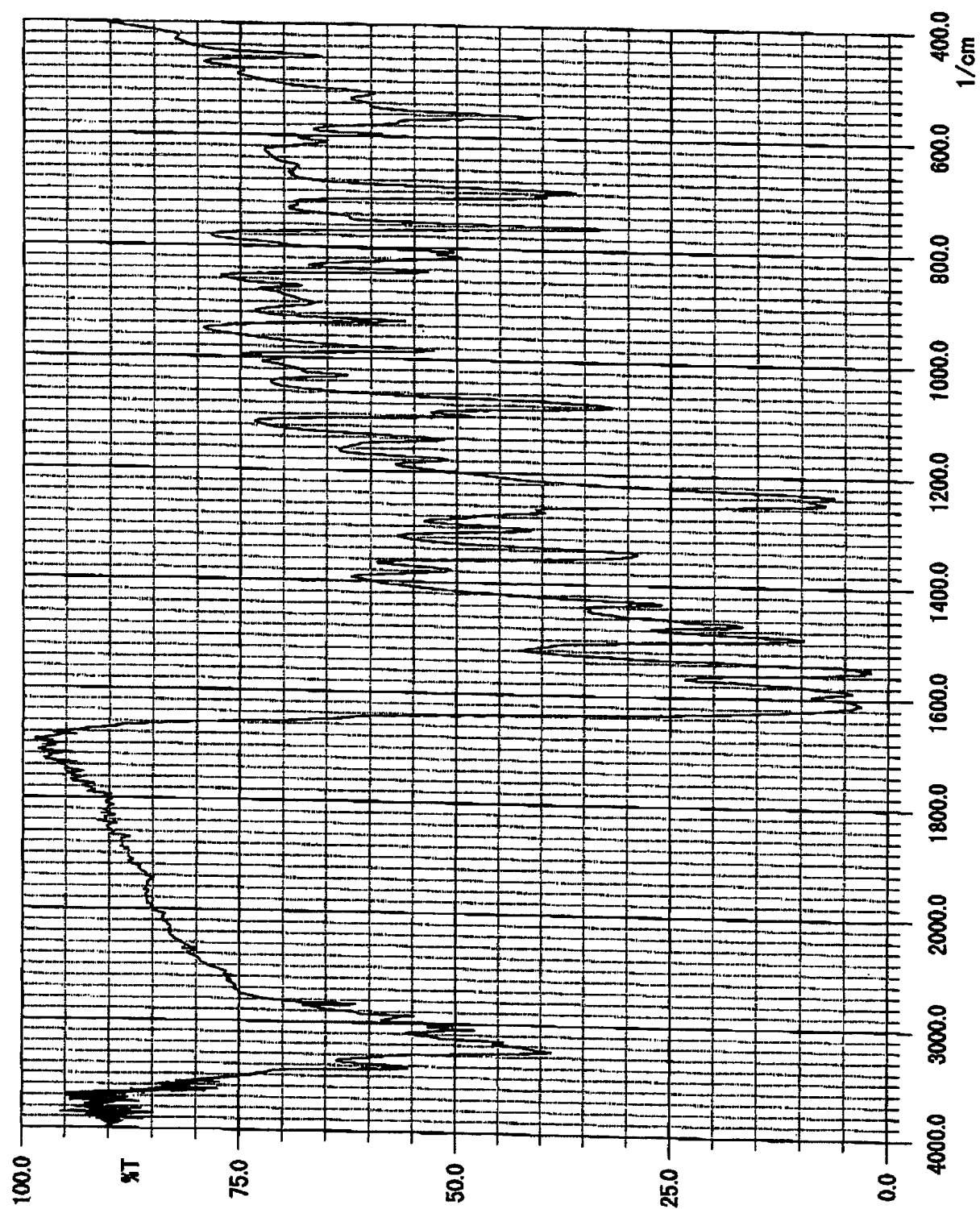
[図33]



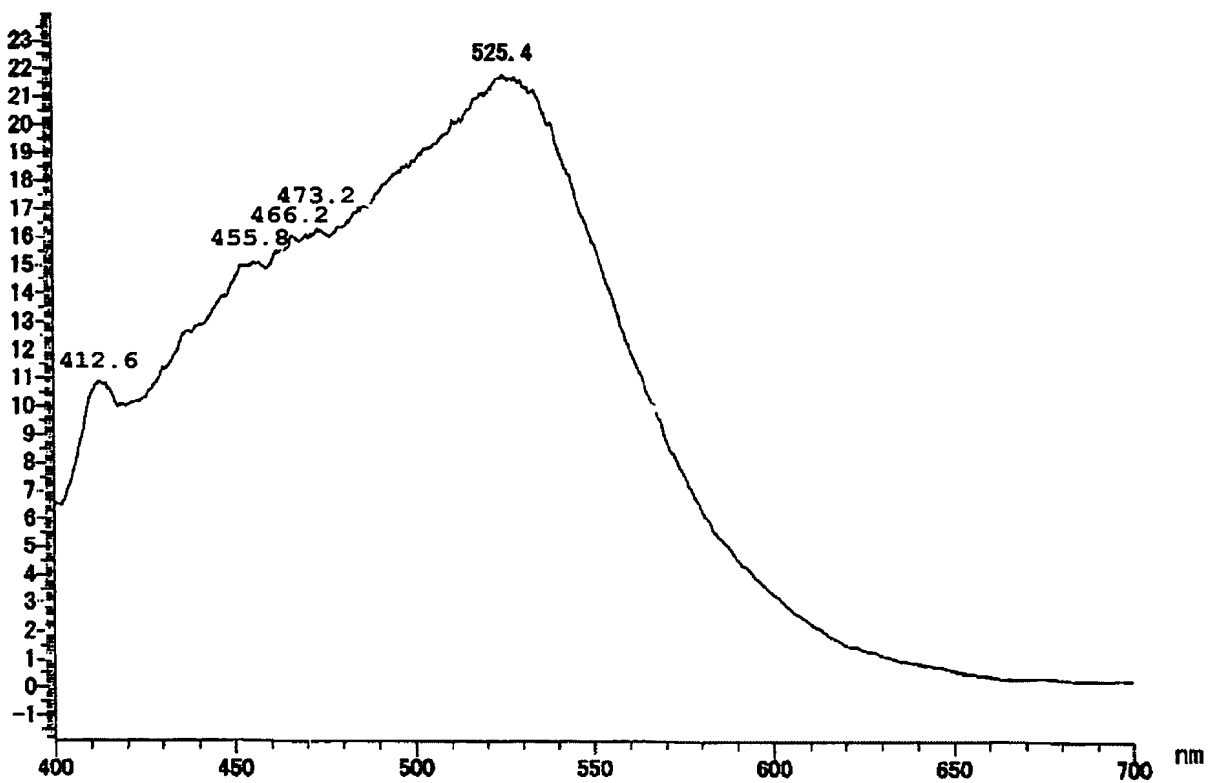
[図34]



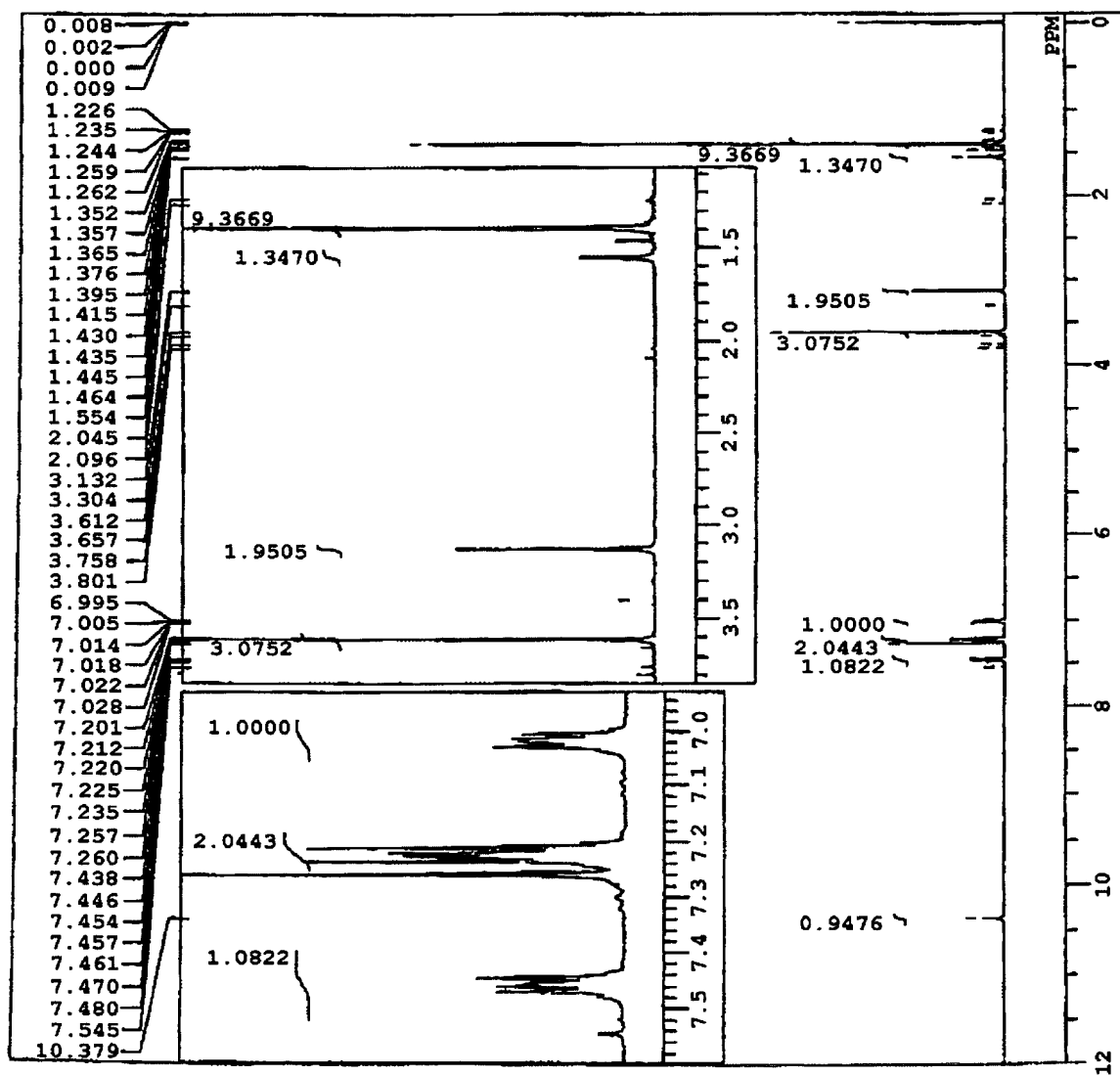
[図35]



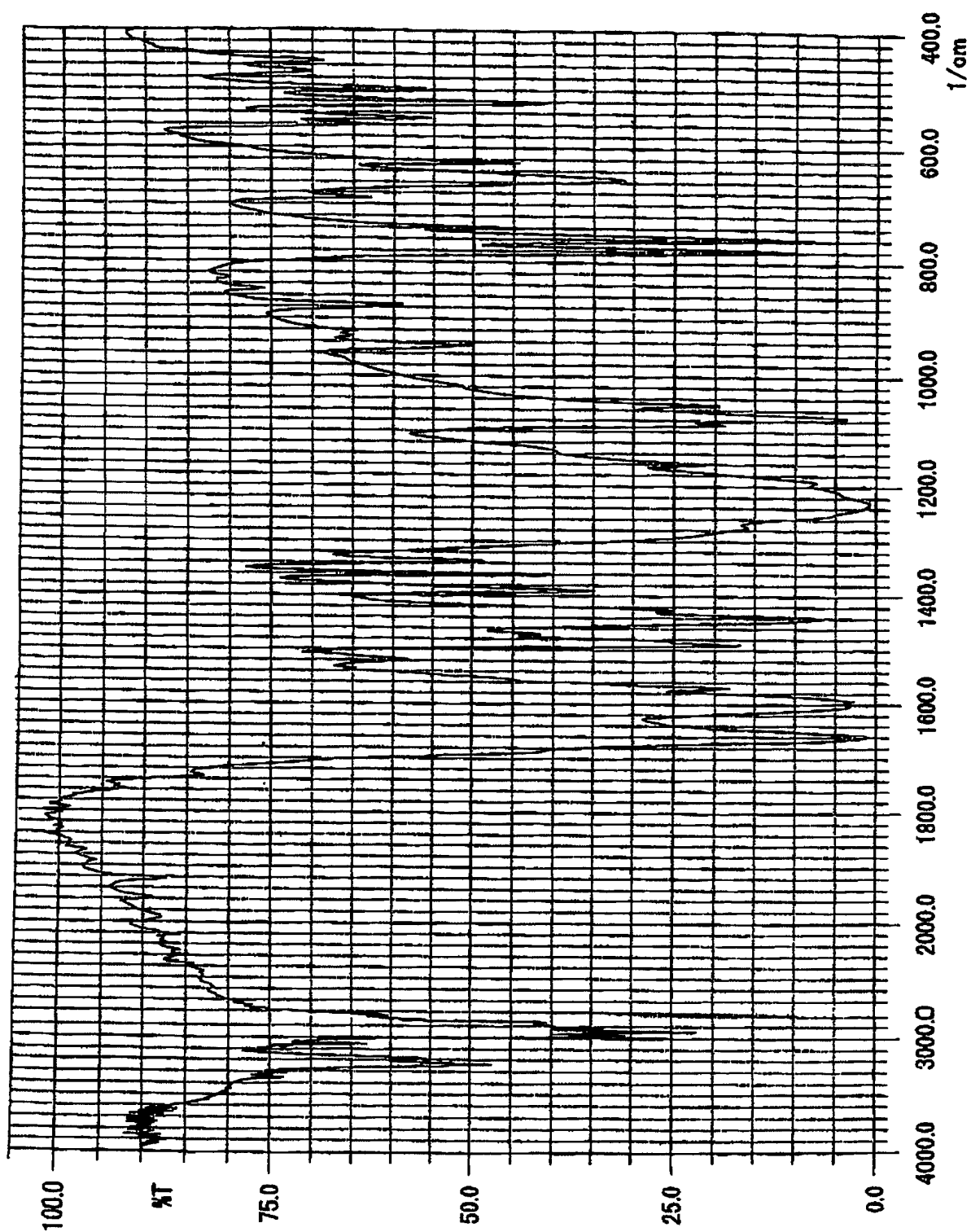
[図36]



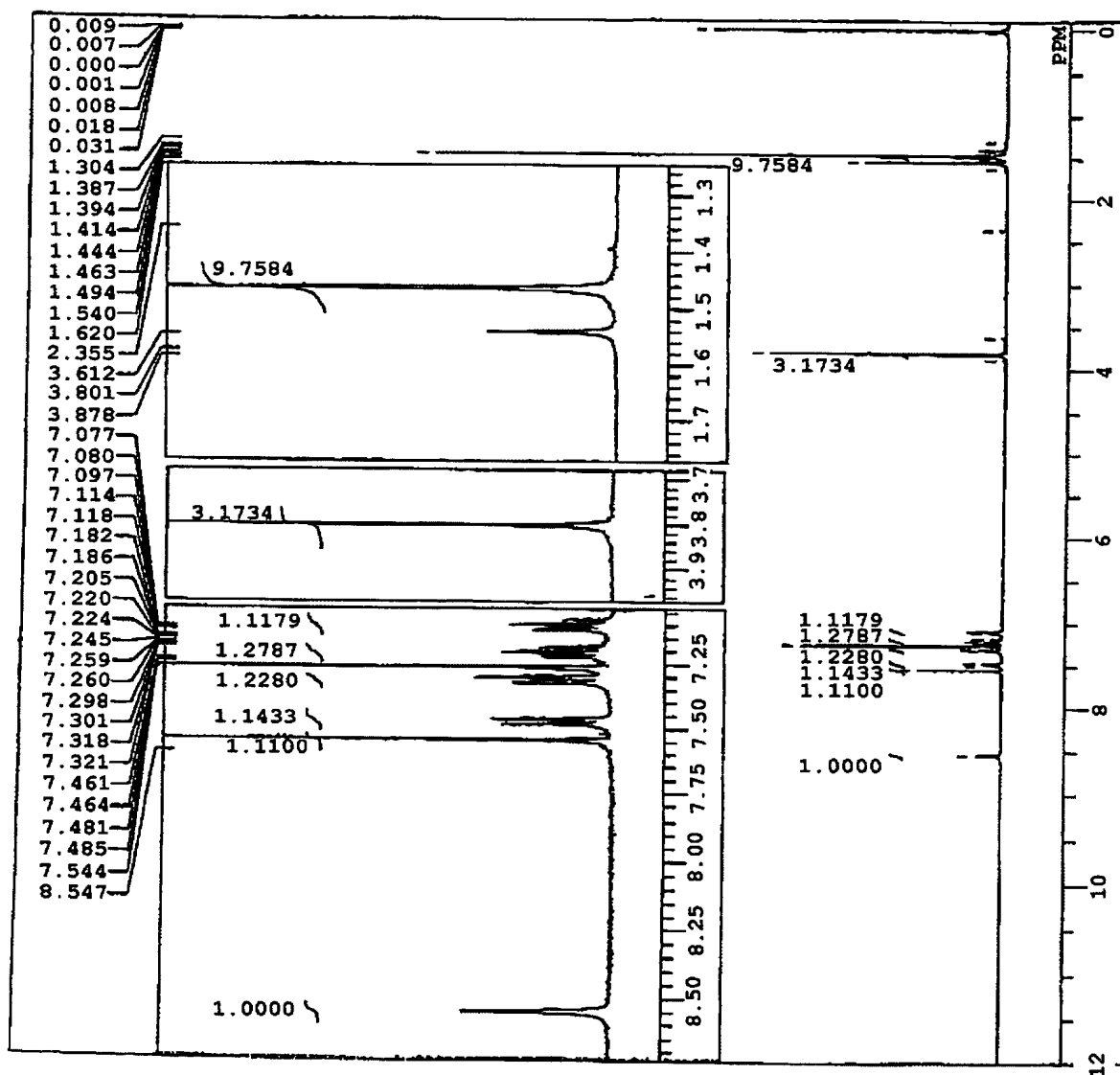
[図37]



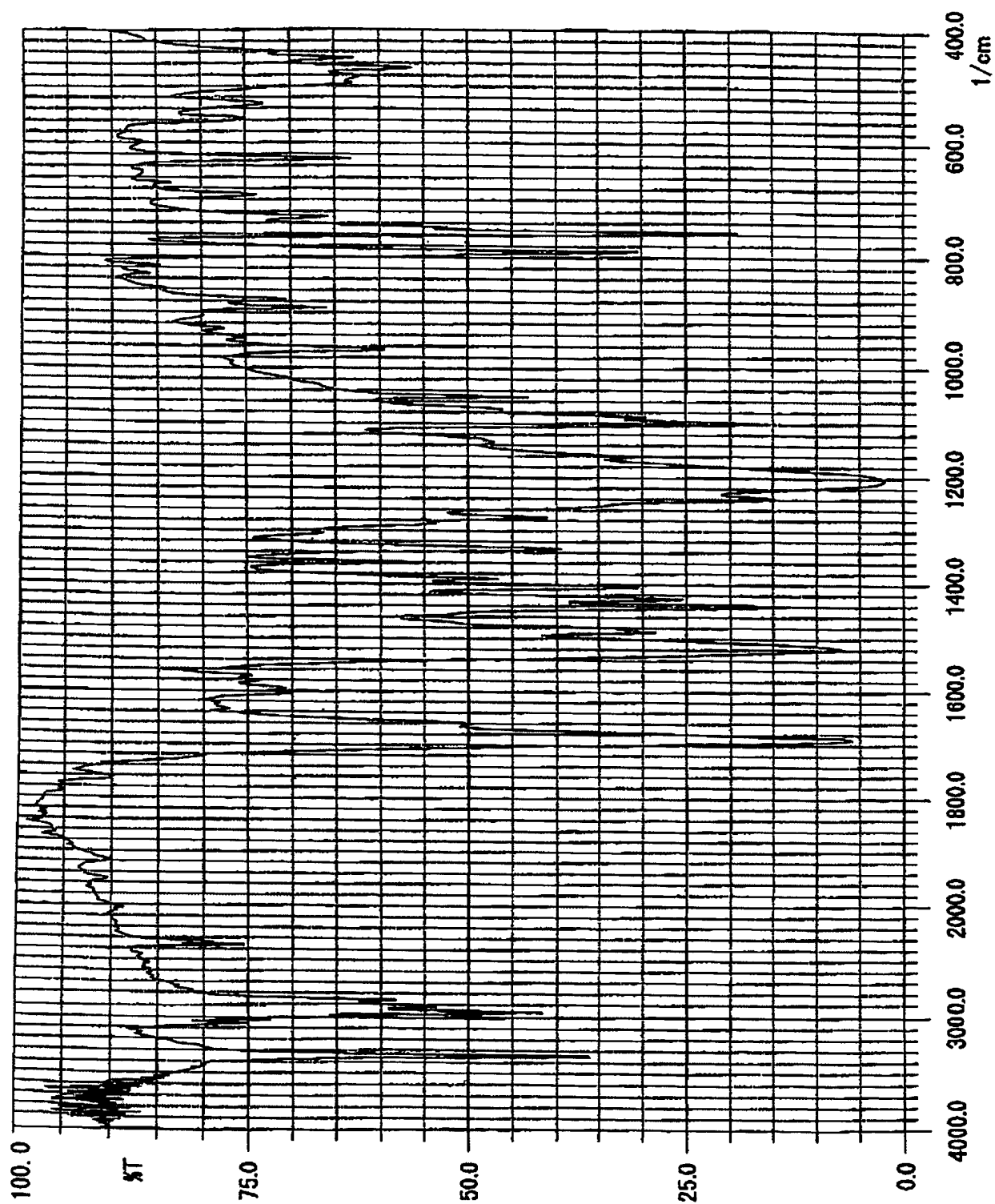
[図38]



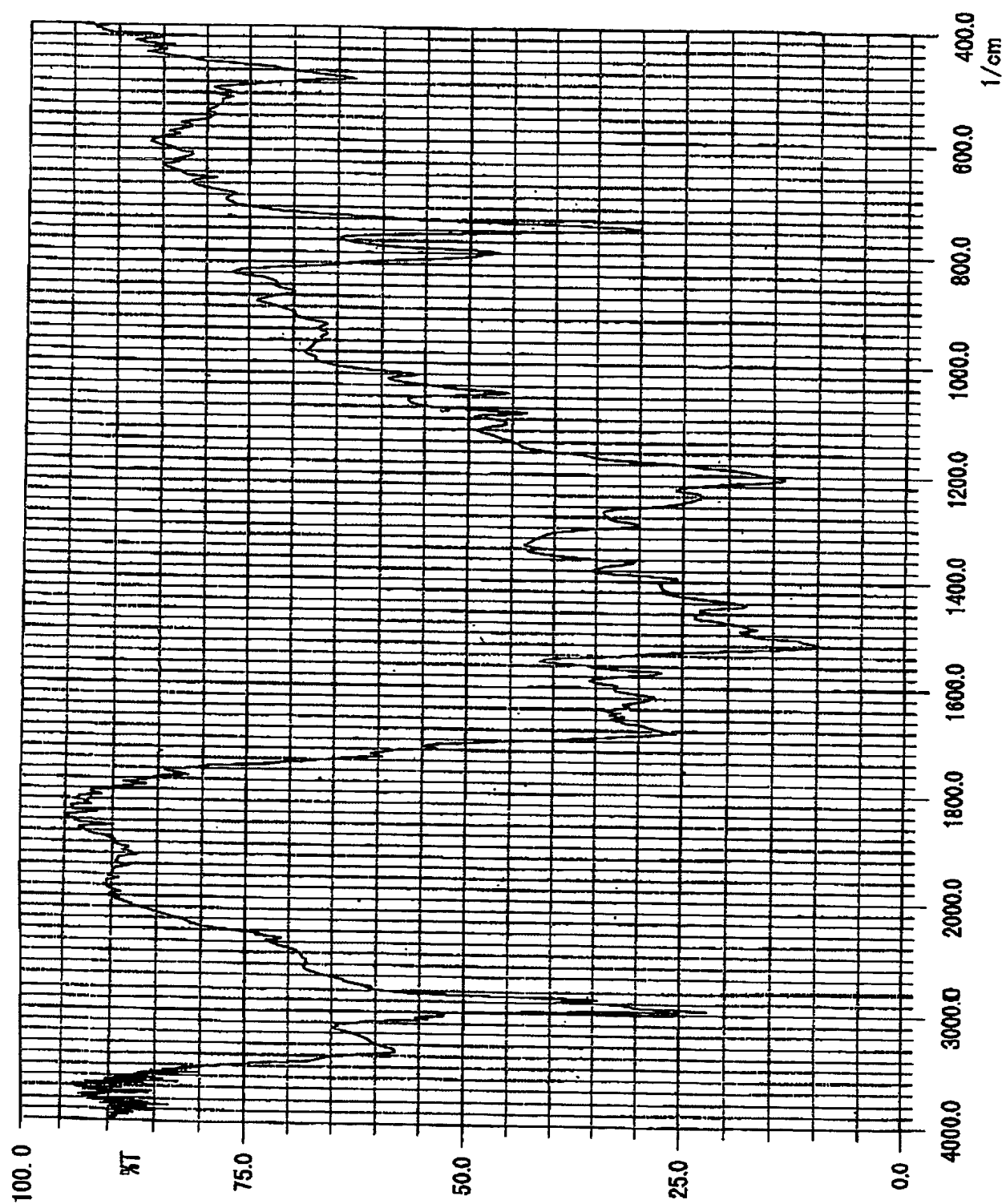
[図39]



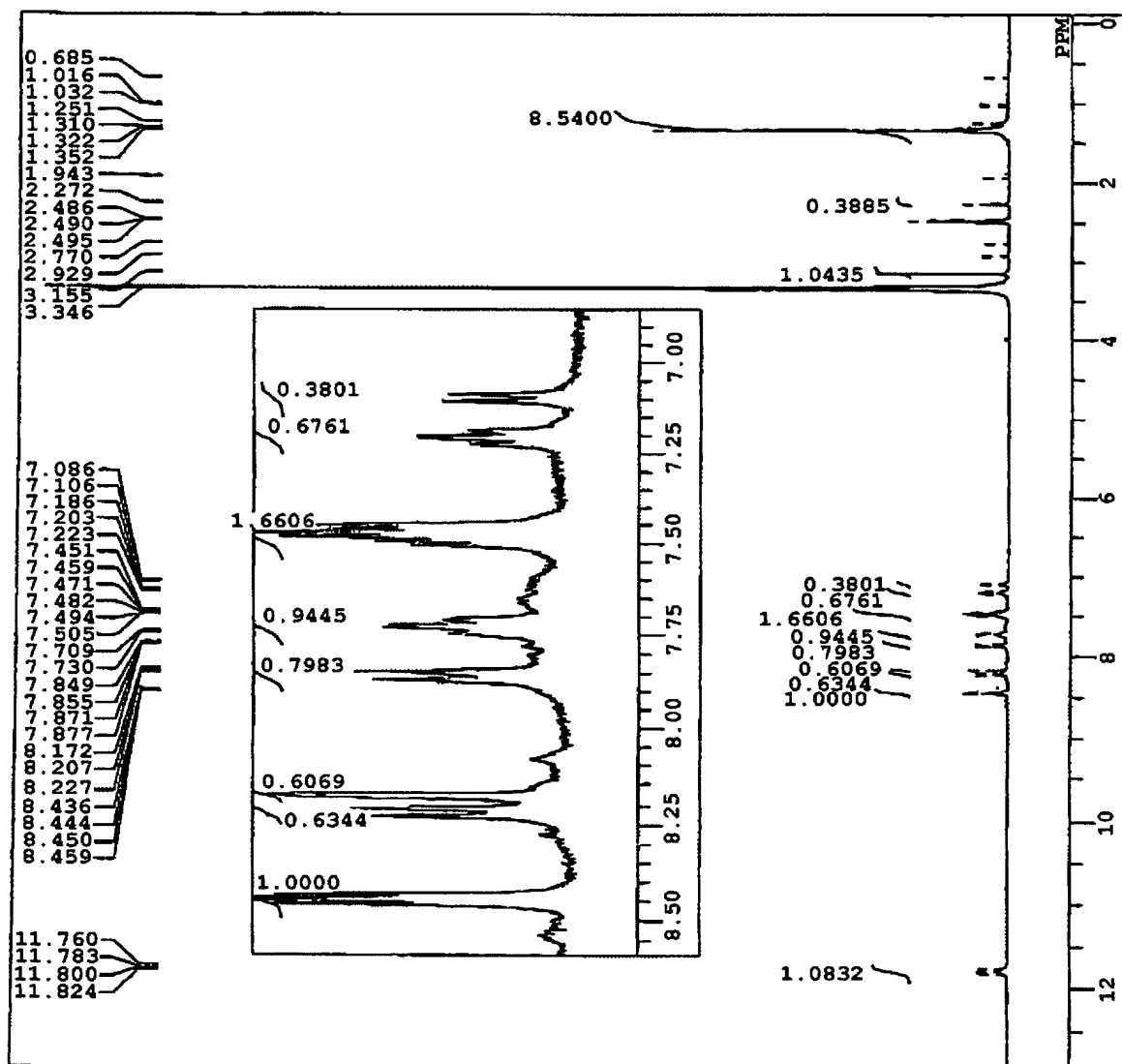
[図40]



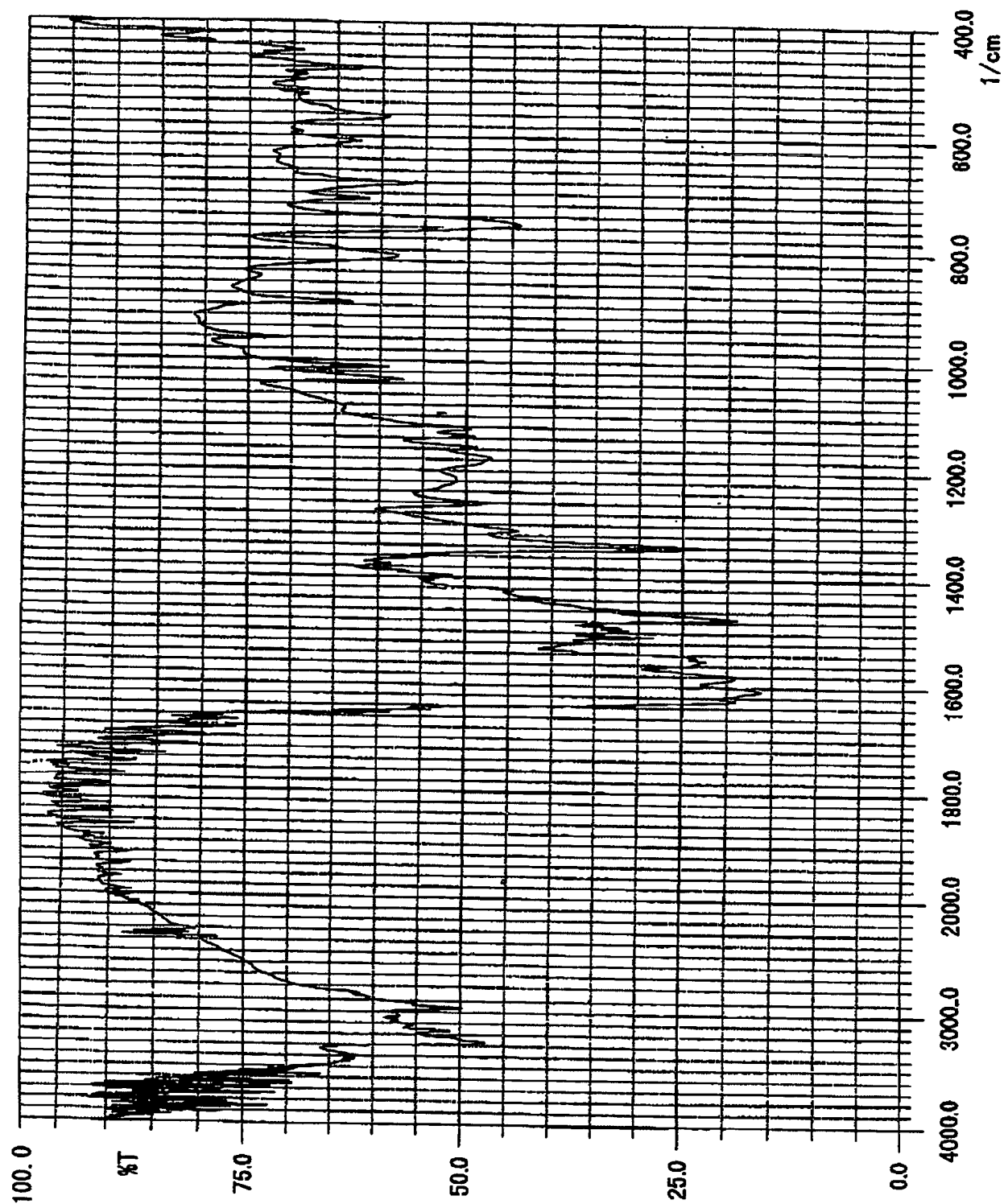
[図41]



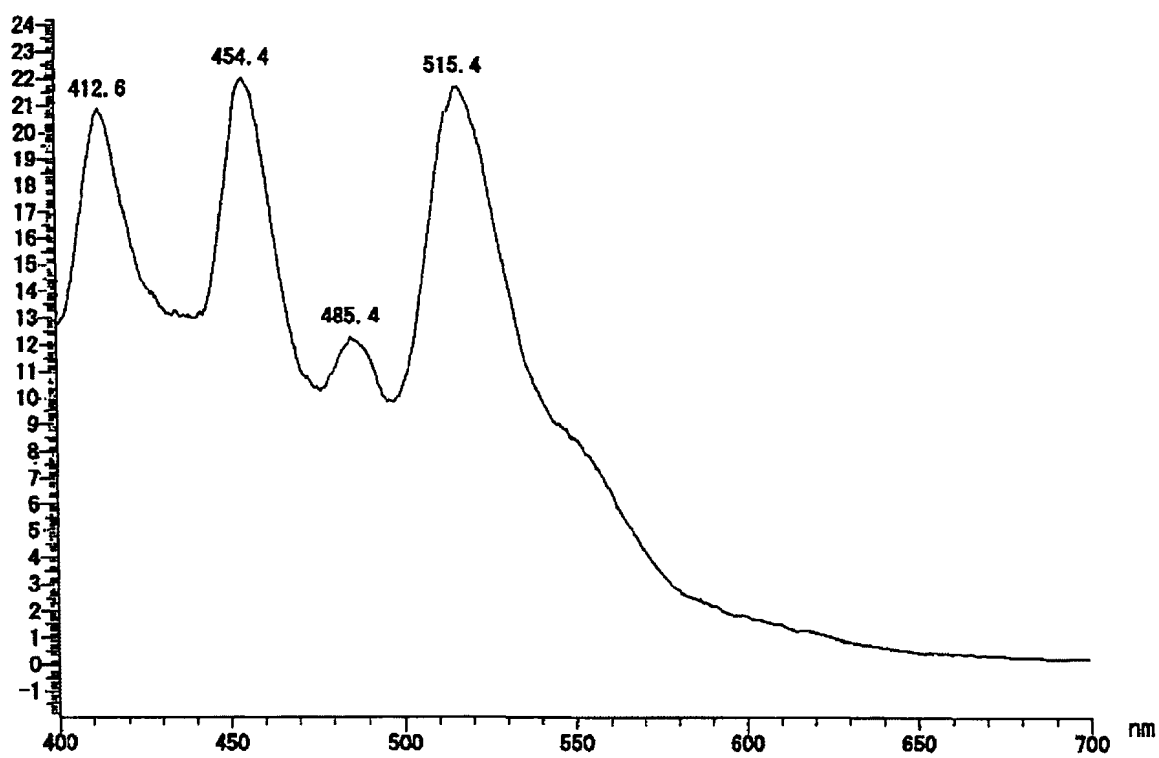
[図42]



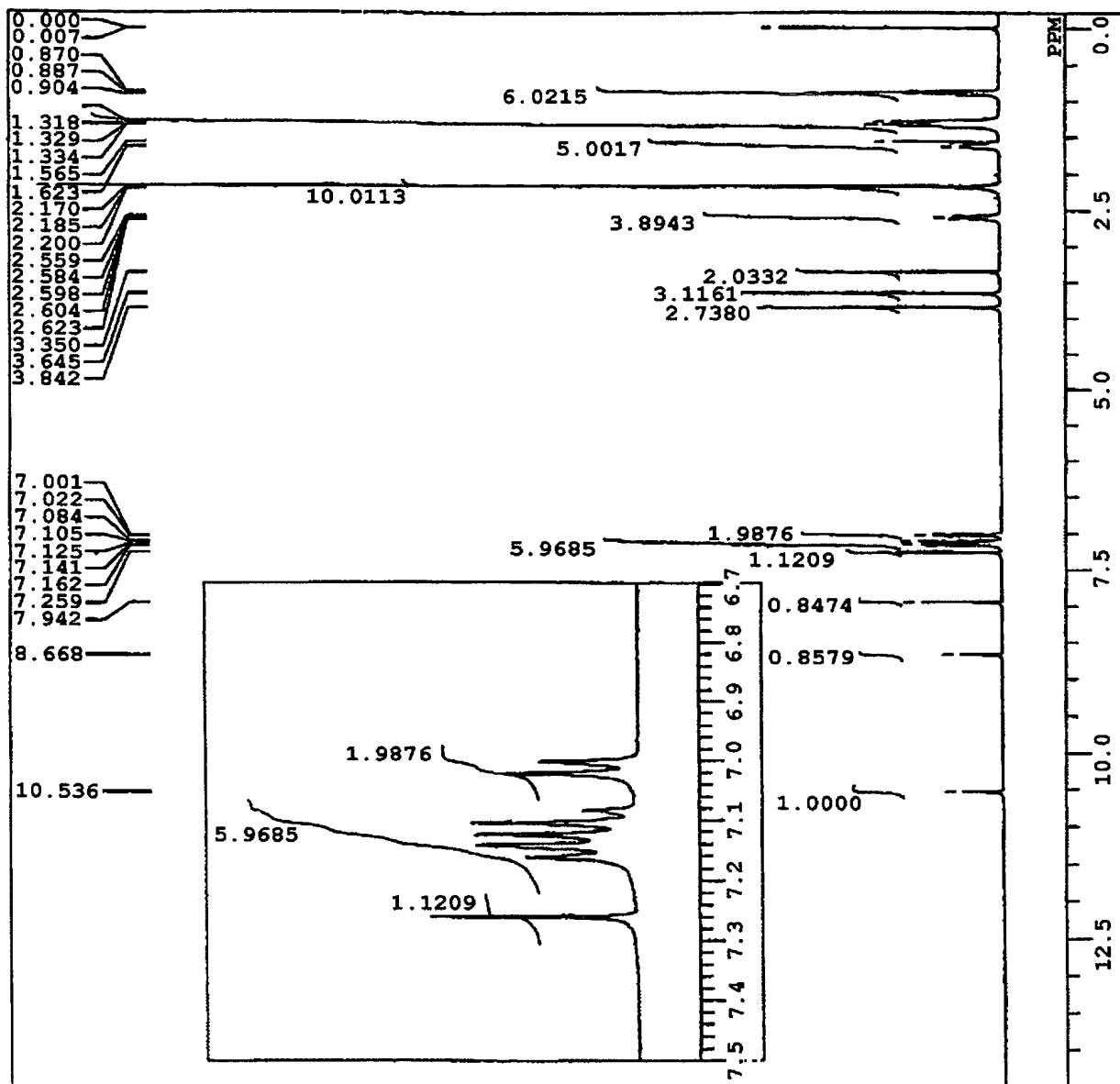
[図43]



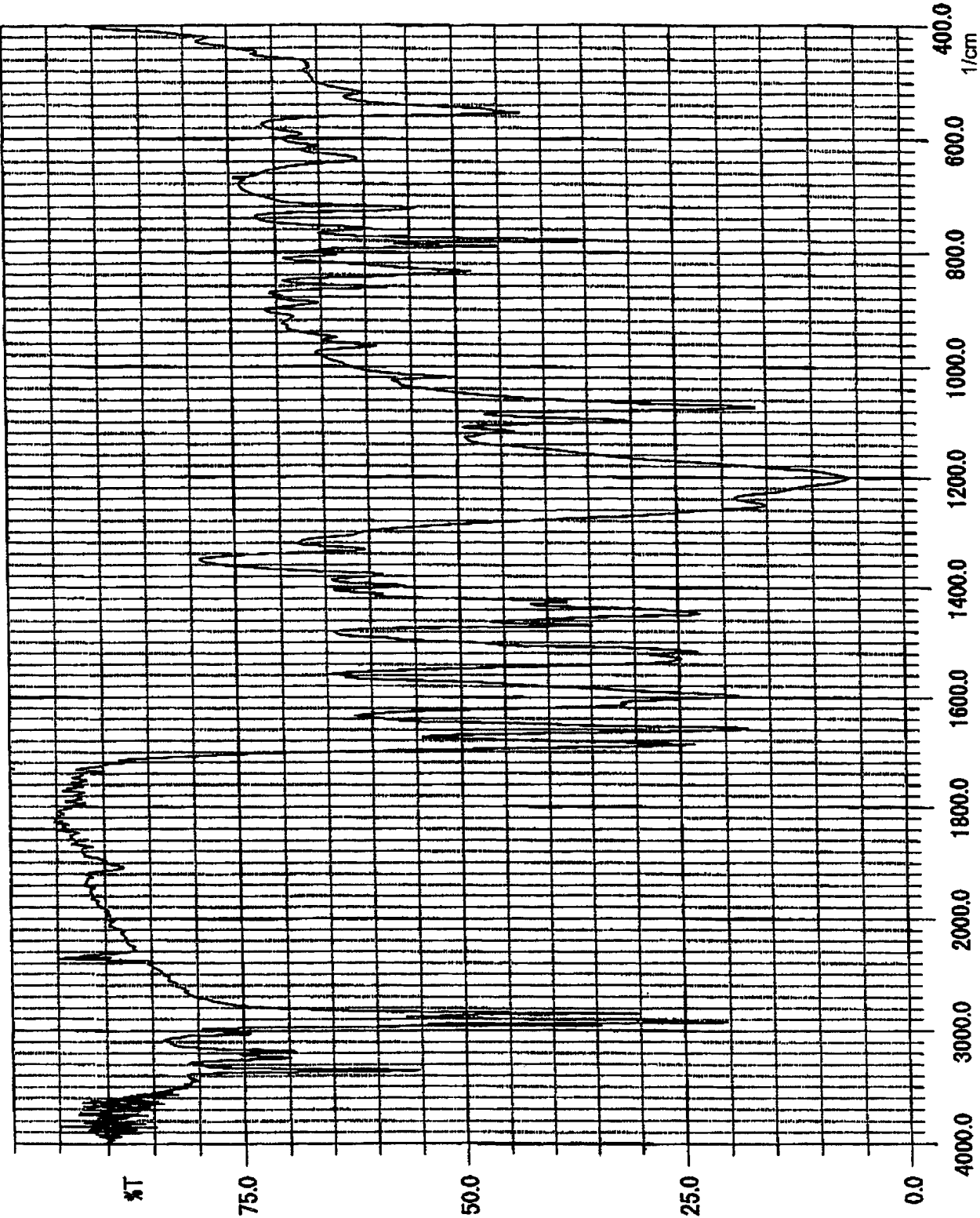
[図44]



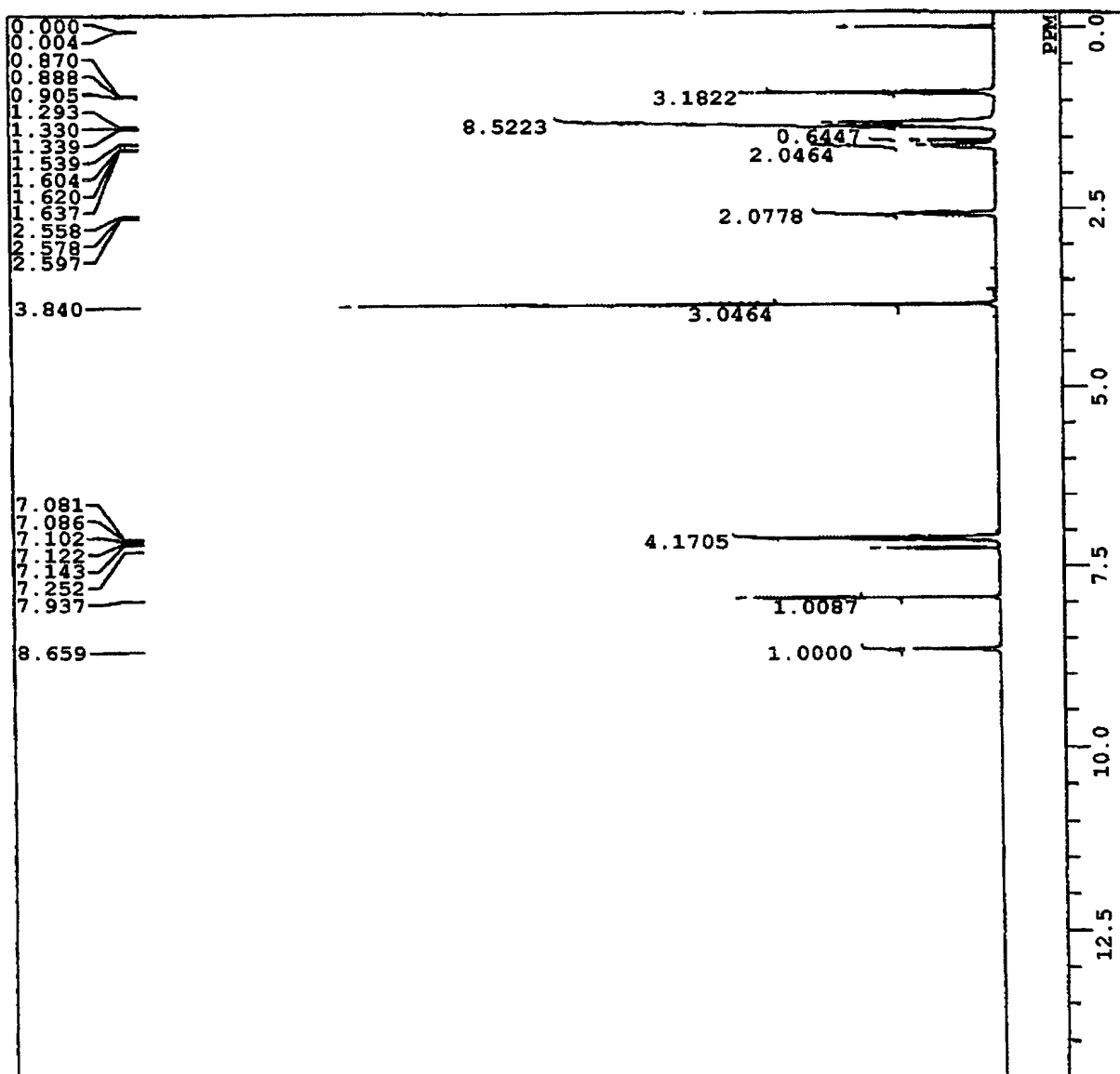
[45]



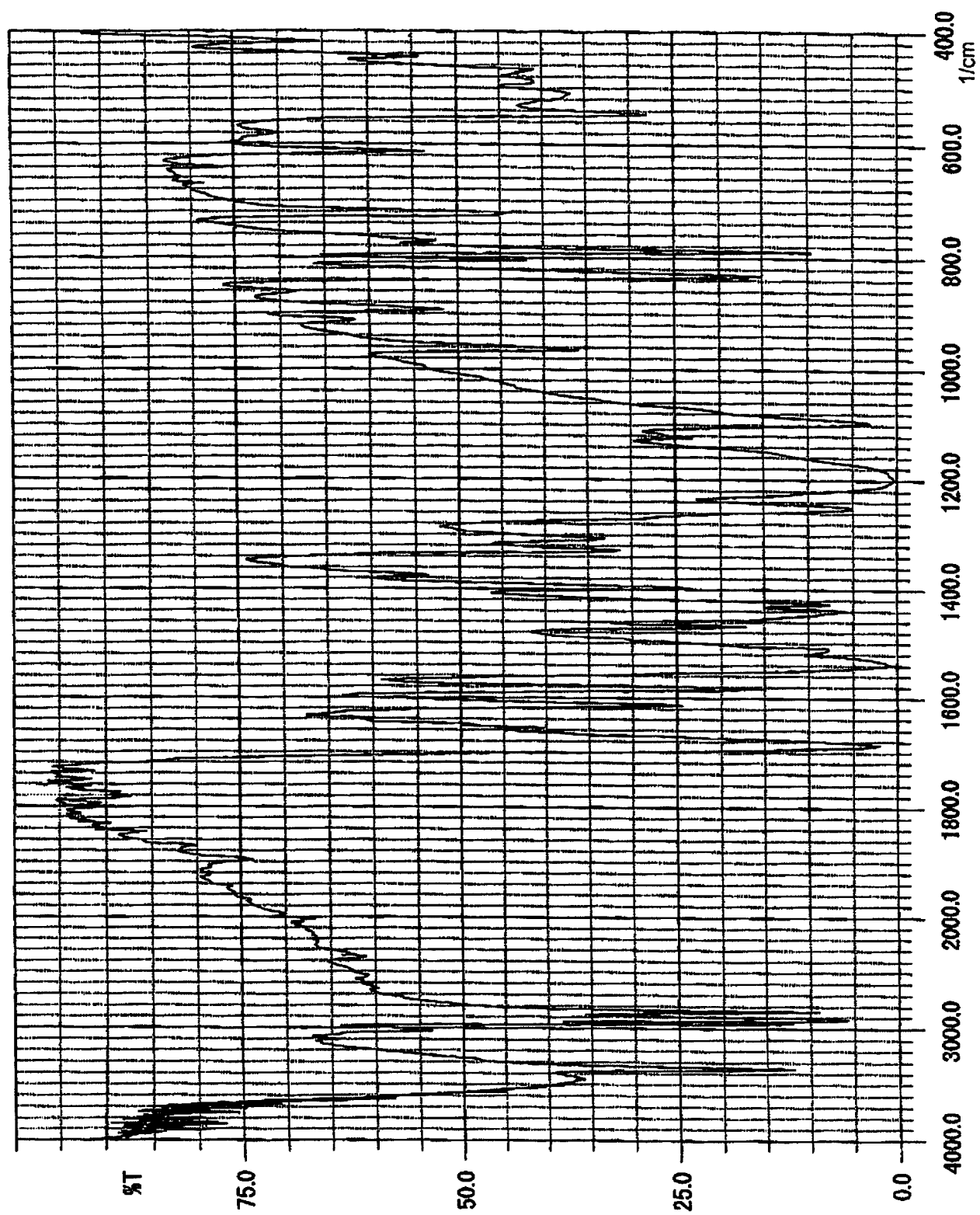
[図46]



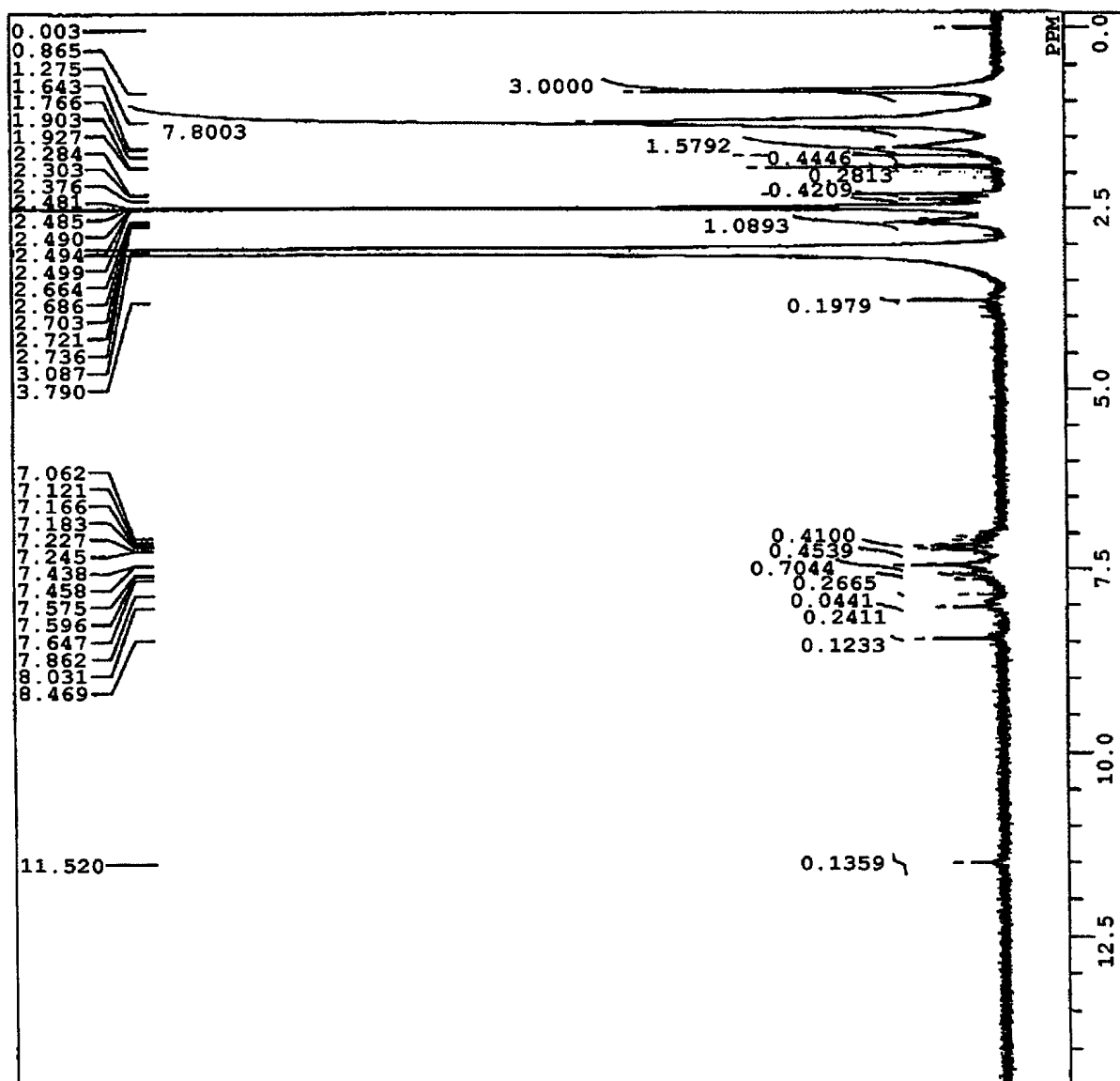
[図47]



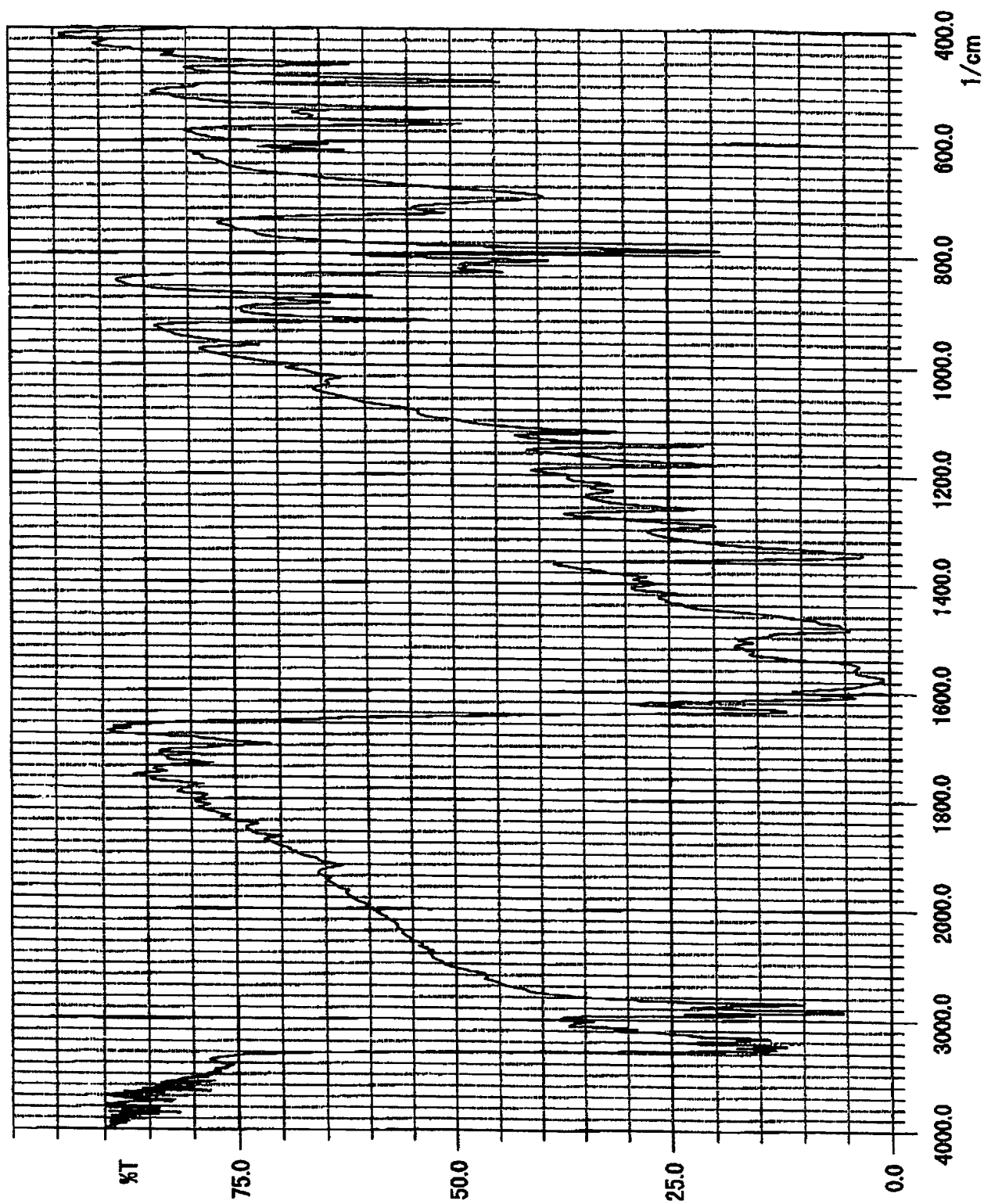
[図48]



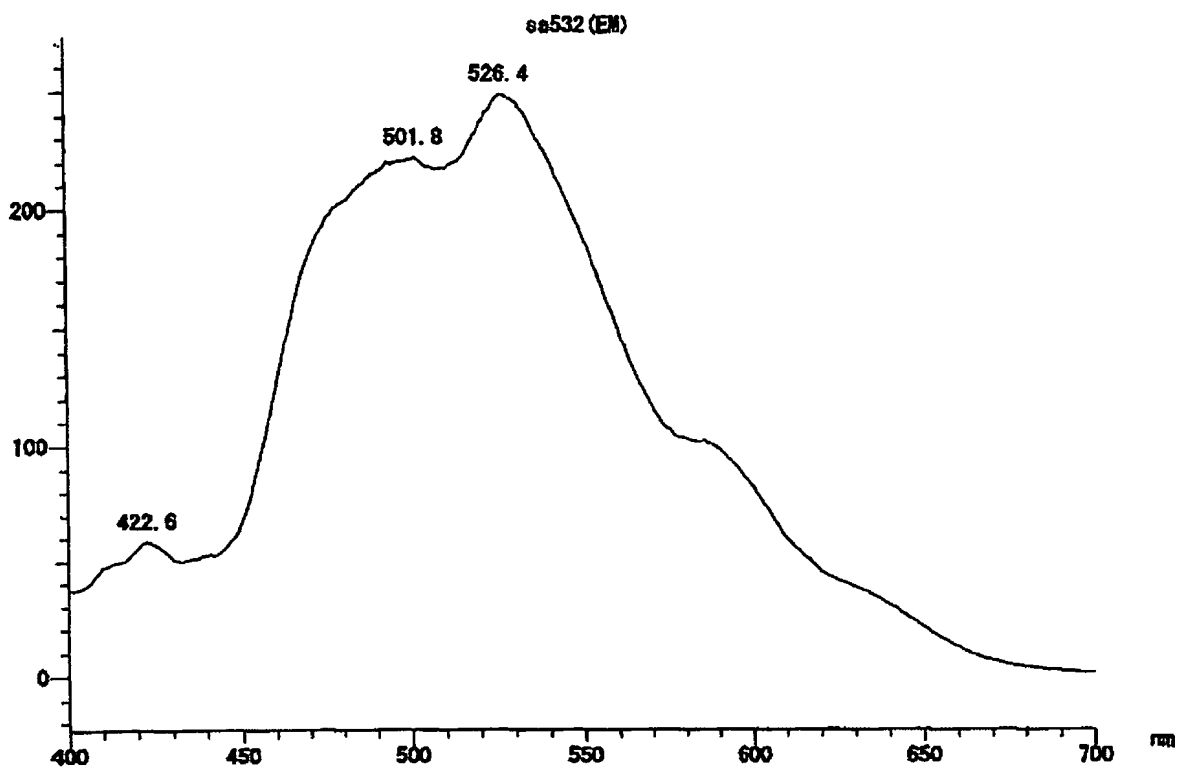
[図49]



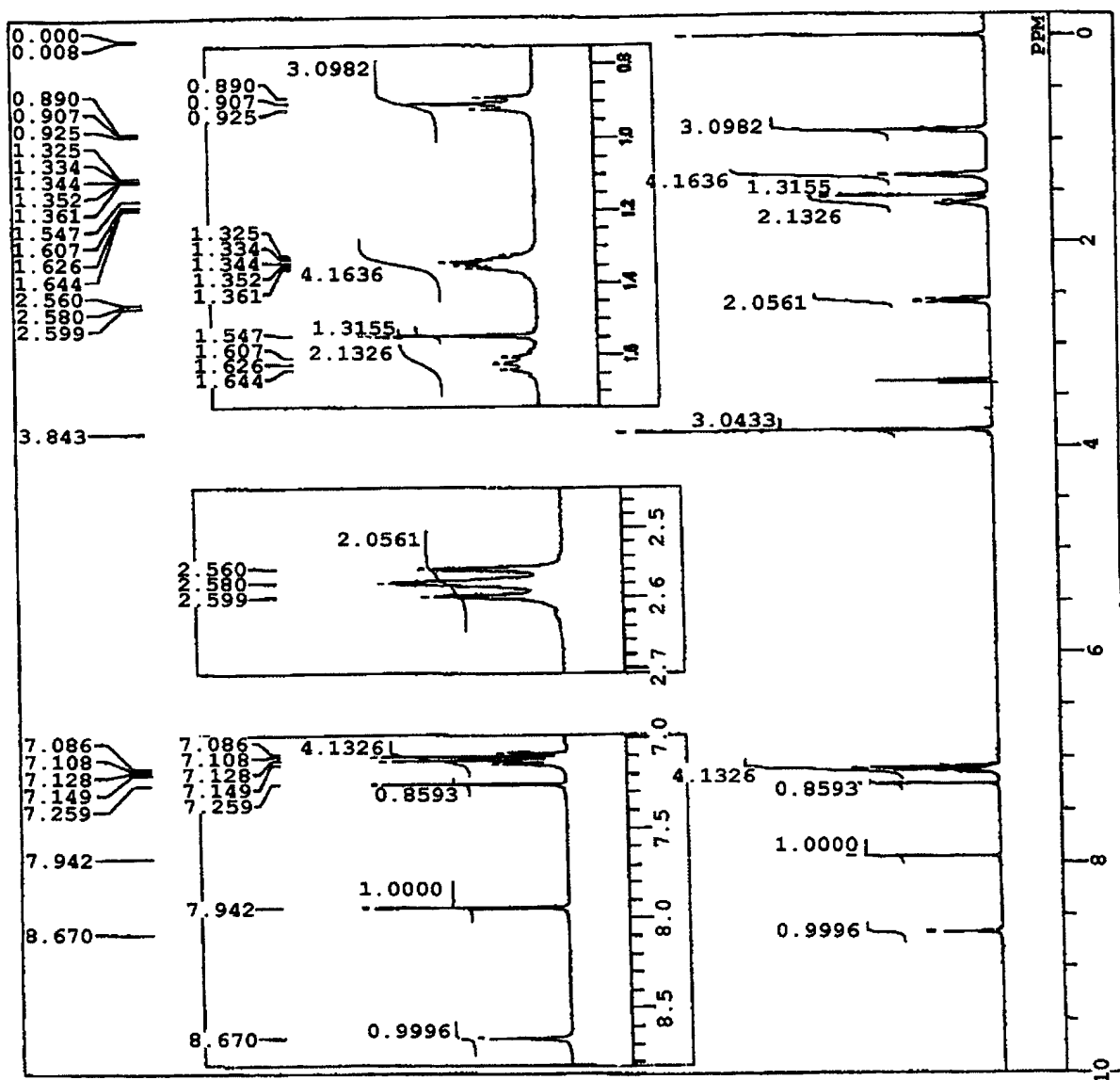
[図50]



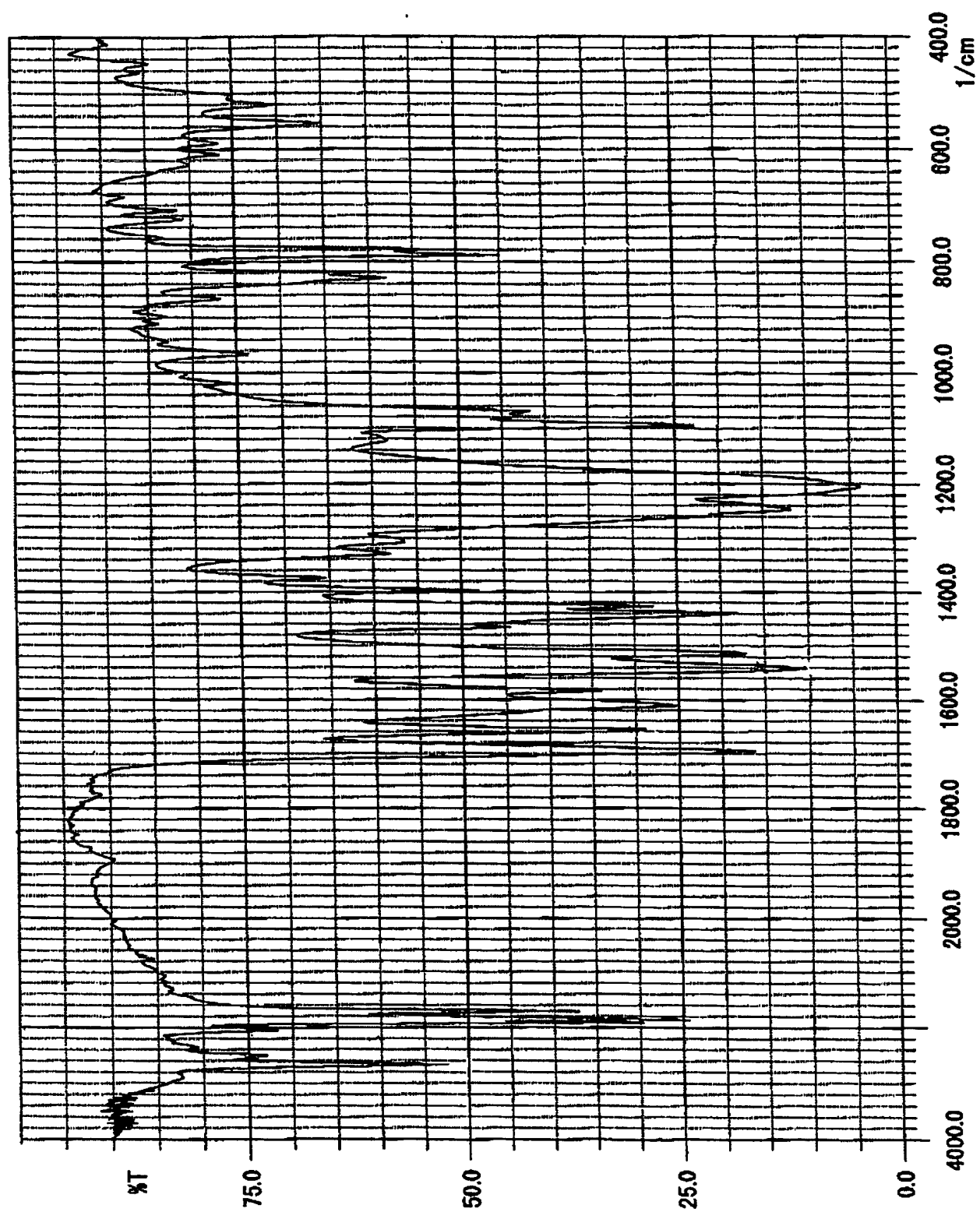
[図51]



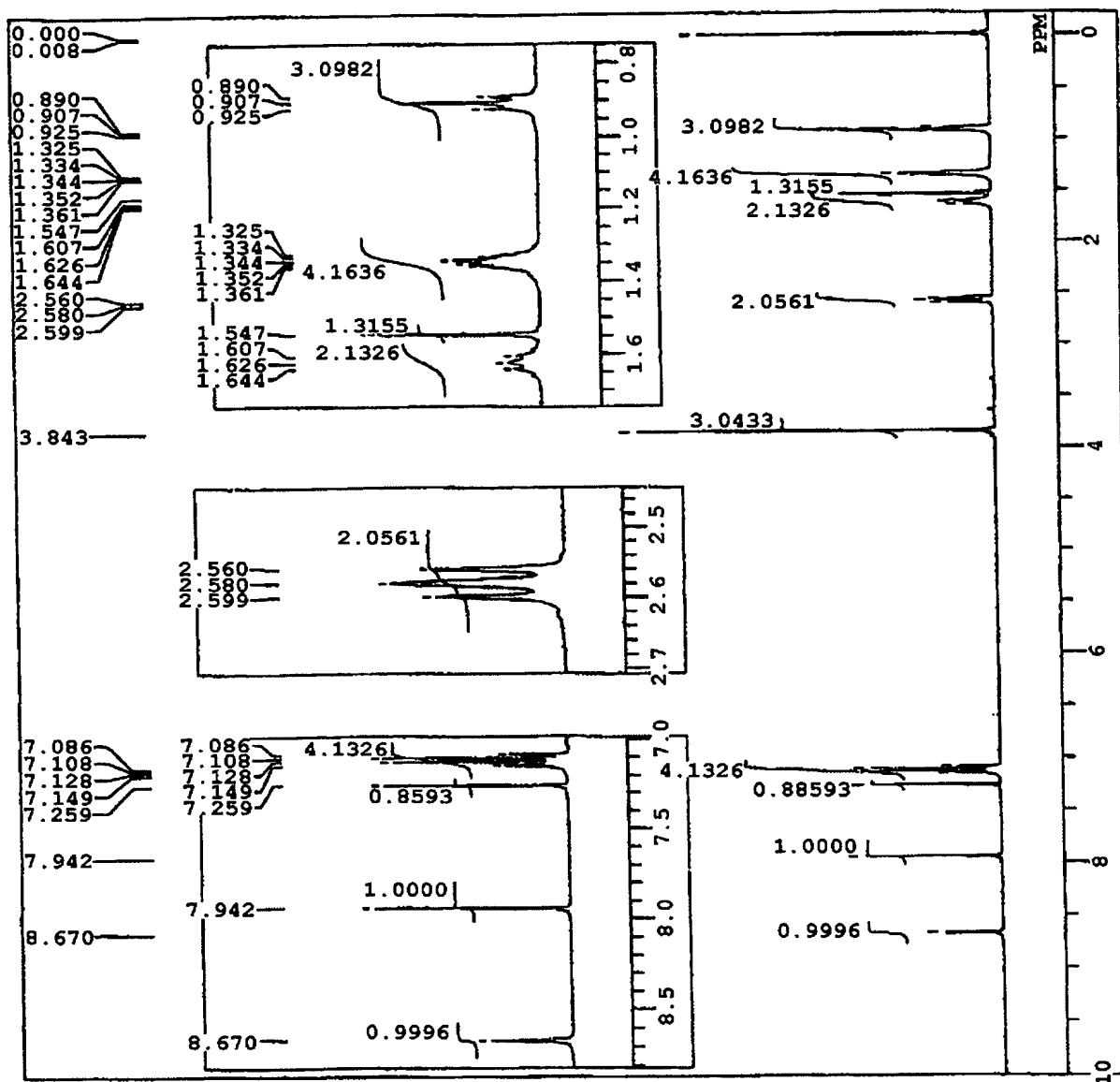
[図52]



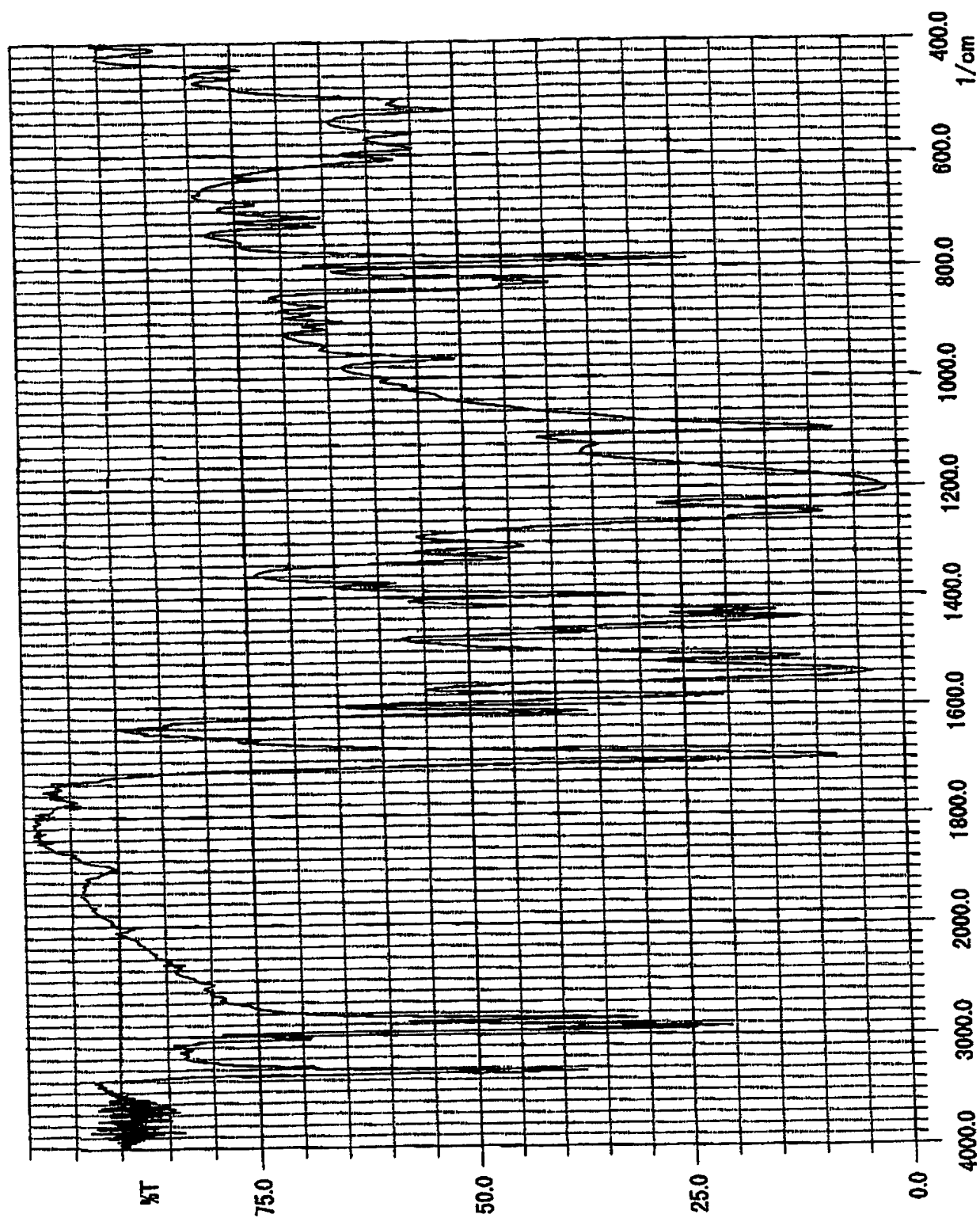
[図53]



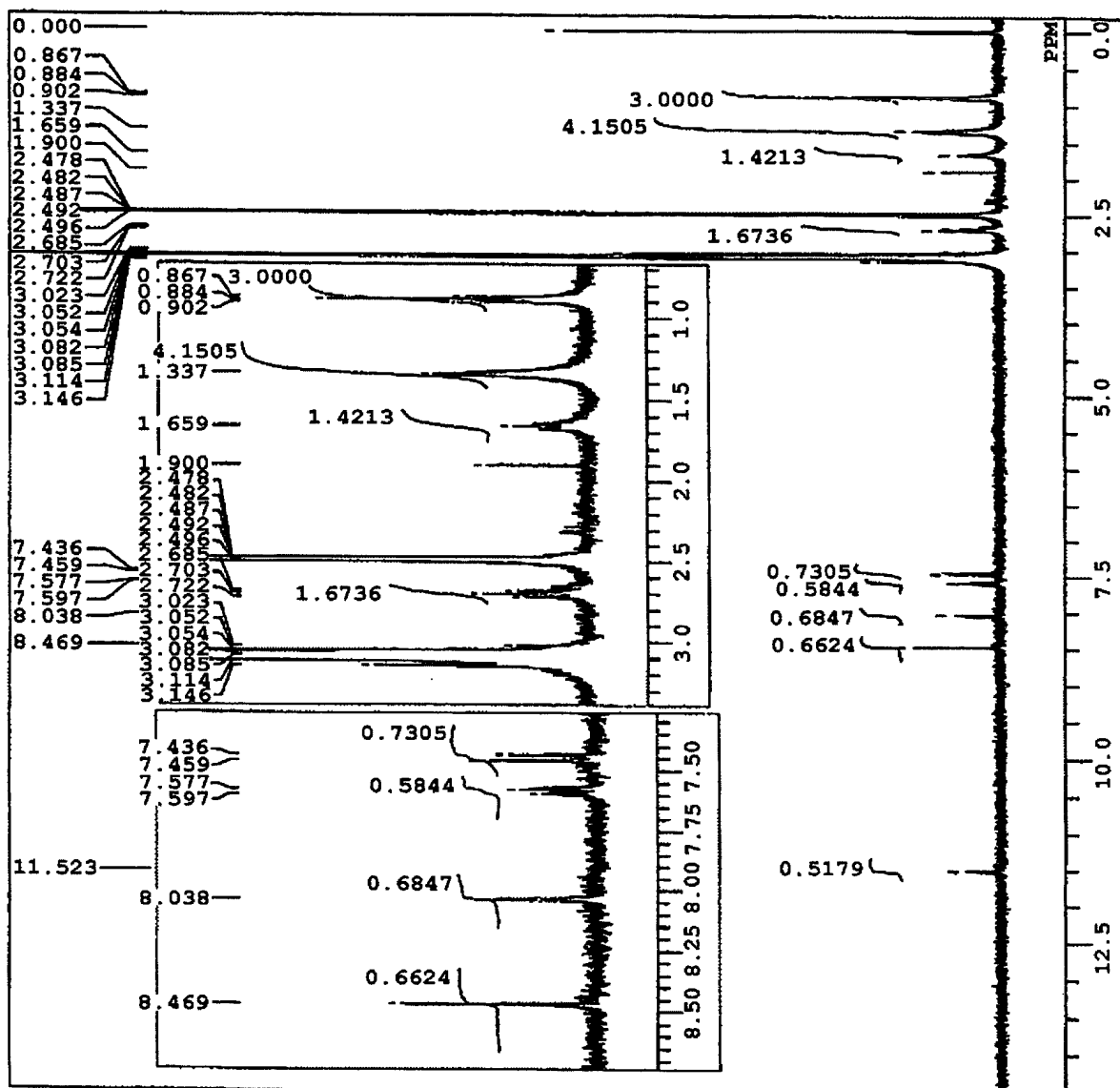
[図54]



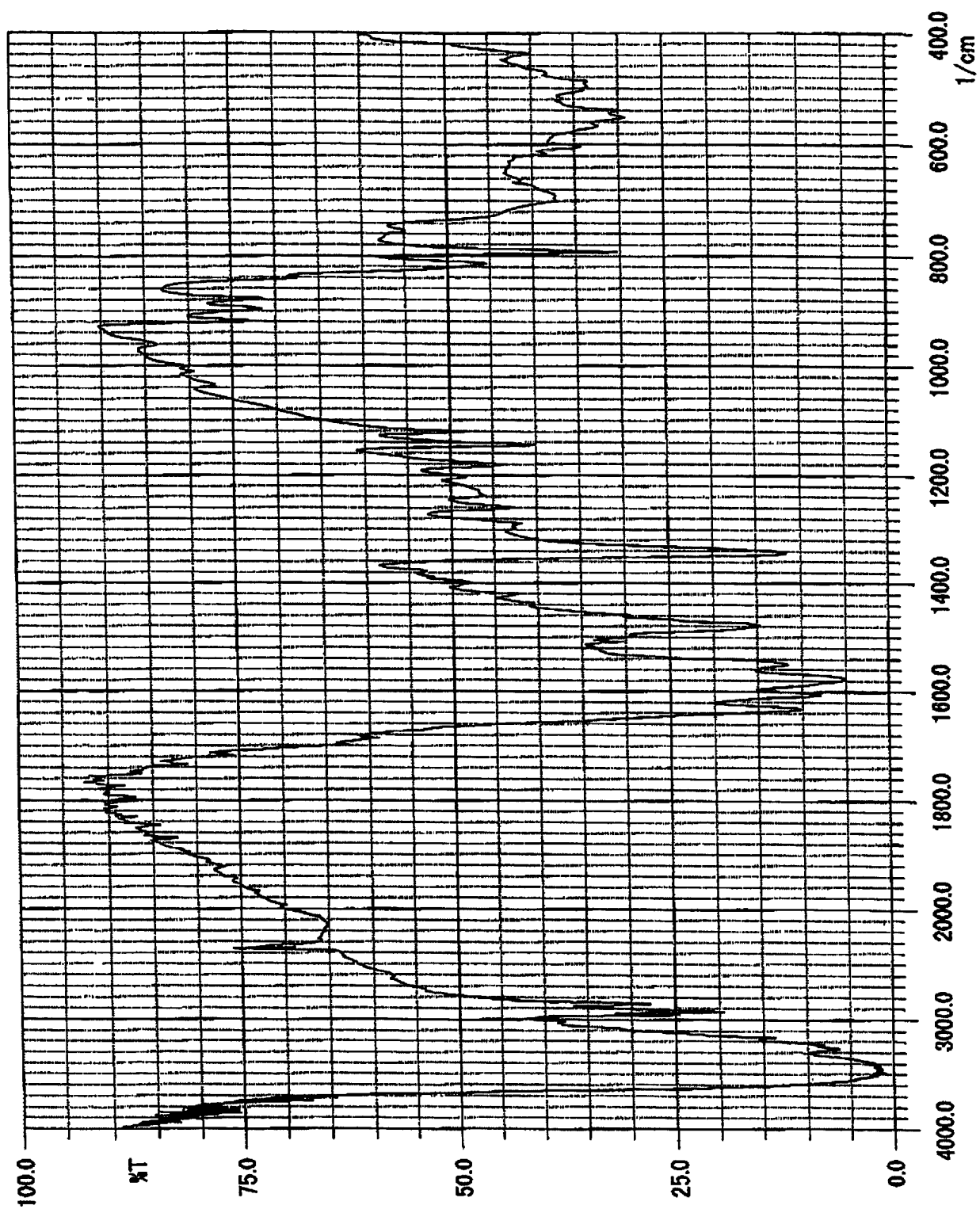
[図55]



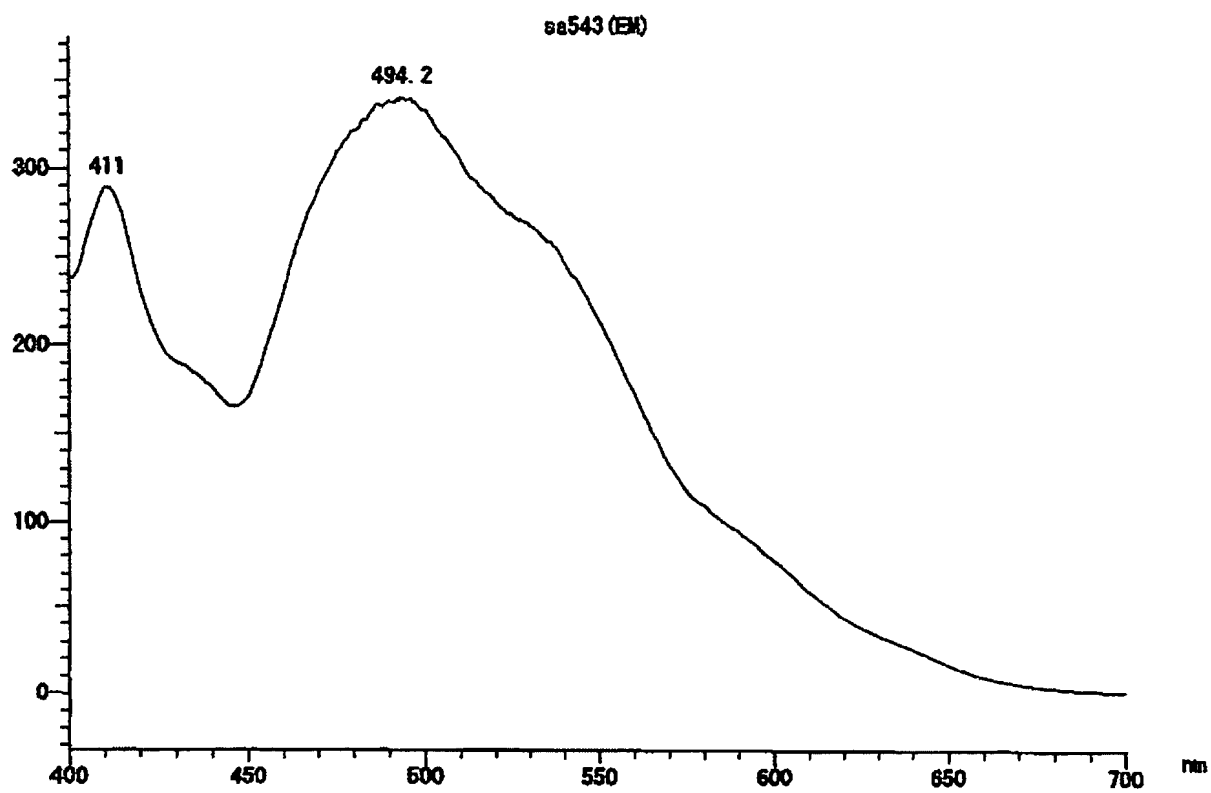
[図56]



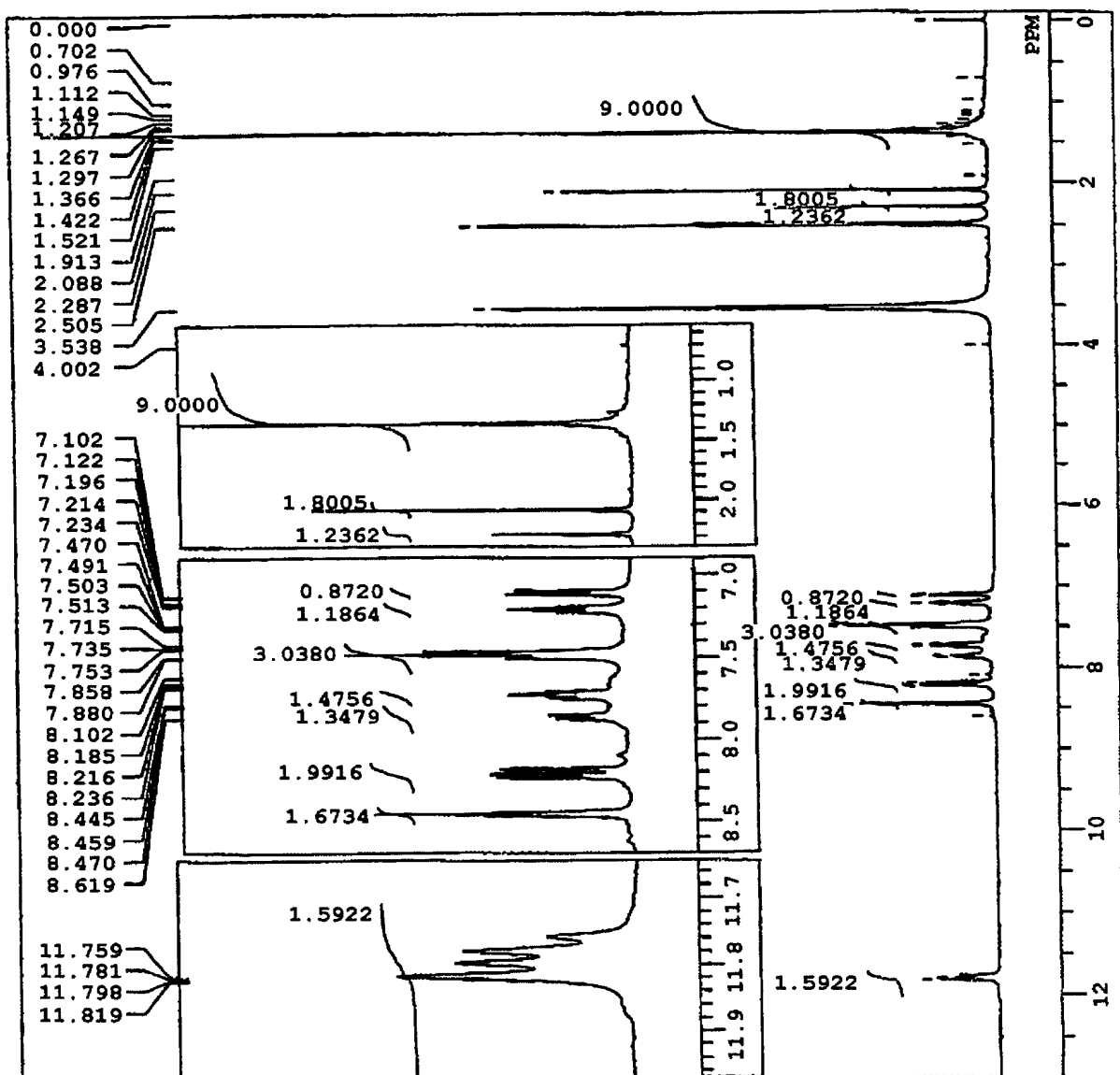
[図57]



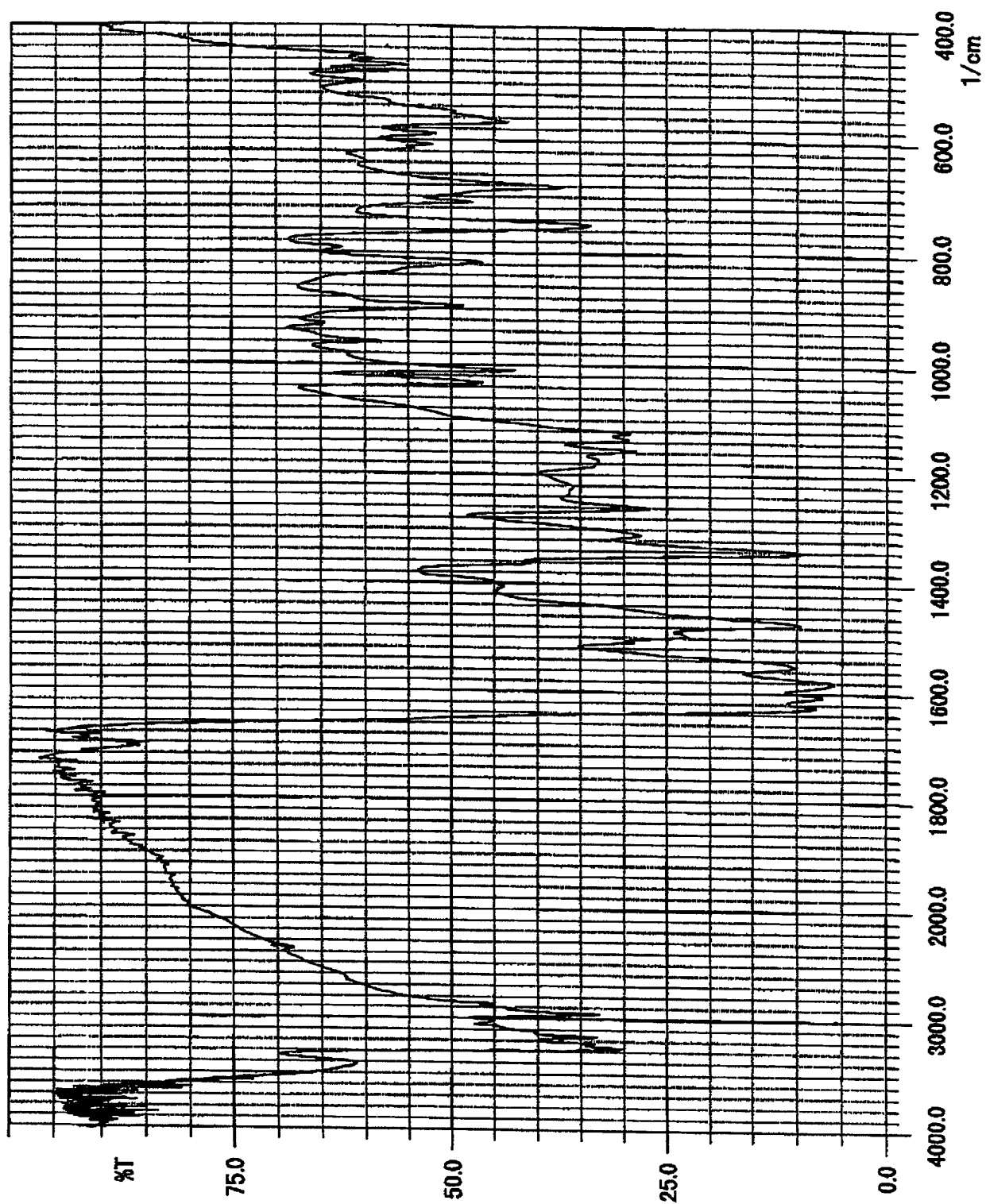
[図58]



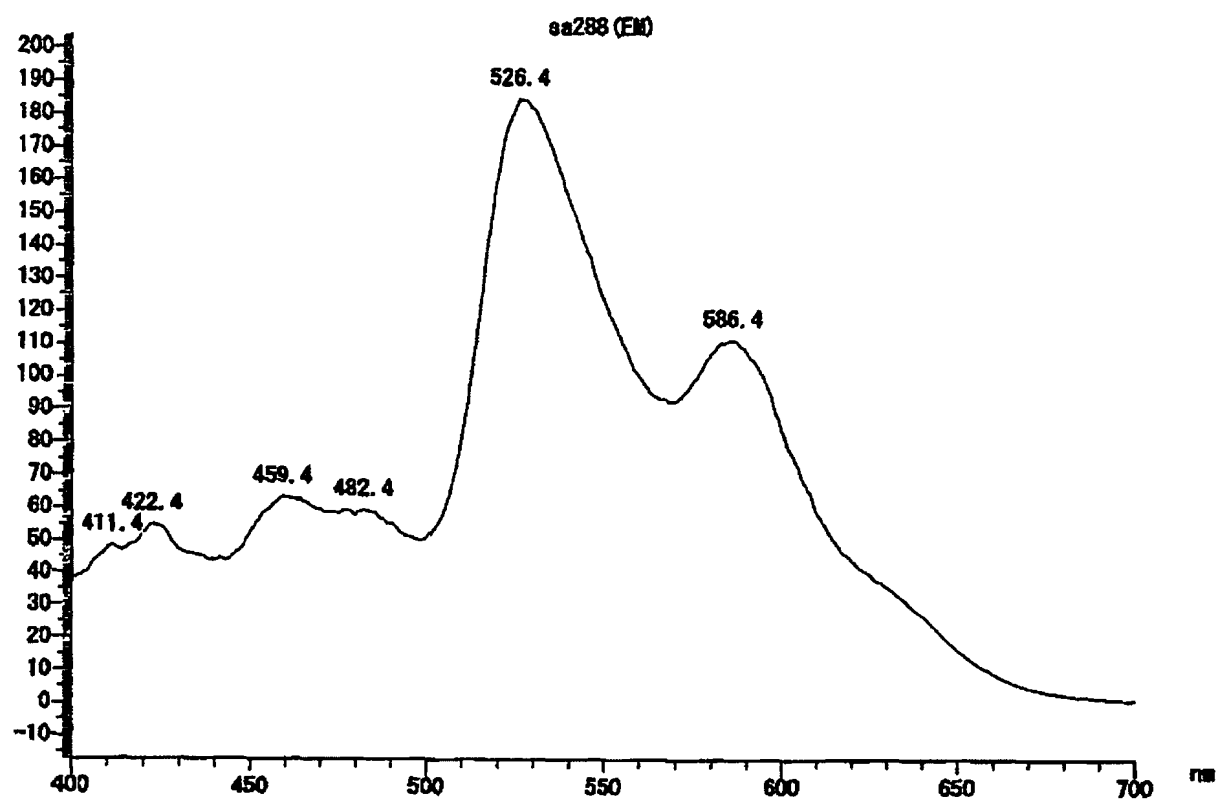
[図59]



[図60]



[図61]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D471/04, A09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D471/04, A09K11/06, A05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-157983 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), & EP 1315208 A2	1, 3
X	JP 2002-329577 A (Konica Corp.), 15 November, 2002 (15.11.02), (Family: none)	1, 3
X	JP 2001-513826 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 04 September, 2001 (04.09.01), & EP 968254 A1	1, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2004 (03.09.04)Date of mailing of the international search report
21 September, 2004 (21.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008871

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-70773 A (Pioneer Electronic Corp.), 23 March, 1993 (23.03.93), & US 5276381 A	1, 3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07D471/04, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07D471/04, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-157983 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2003.05.30 & EP 1315208 A2	1, 3
X	JP 2002-329577 A (コニカ株式会社) 2002.11.15 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 2001-513826 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレテッド) 2001.09.04 & EP 968254 A1	1, 3
X	JP 5-70773 A (パナソニック株式会社) 1993.03.23 & US 5276381 A	1, 3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.09.2004

国際調査報告の発送日

21.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 仁

4 P

8213

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.